

SÉRIE A, N° 2871.

N° D'ORDRE : 3743.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN CURCHOD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES
DES AMINO-ACIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mars 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. JOB,	<i>Président.</i>
CHAUDRON,	} <i>Examineurs.</i>
AUDUBERT,	
M ^{lle} QUINTIN.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

SÉRIE A, N° 2871.

N° D'ORDRE : 3743.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN CURCHOD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES
DES AMINO-ACIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mars 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. JOB,	<i>Président.</i>
CHAUDRON,	} <i>Examineurs.</i>
AUDUBERT,	
M ^{lle} QUINTIN.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LEVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et Exper.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PERES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOUCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.....	T	Minéralogie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FORTET.....		Calcul des probabilités.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD.....		Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.....		Statistiques mathématiques.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....		Psychophysiologie.
SOLEILLET.....	T	Physique.	ULRICH.....		Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON.....	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
FROMAGET.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU.....		Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON....		Physiologie générale.
			SALEM.....		Mathématiques générales.

Secrétaire. Ch. MONIER.



Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sous la direction de M^{lle} M. QUINTIN, Maître de Conférences Adjoint et Maître de Recherches.

Je tiens à lui exprimer mon affectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour les très précieux conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à remercier également M. le Professeur G. CHAUDRON, Directeur de l'École, M. le Professeur P. JOB, M. le Professeur R. AUDUBERT et M. le Professeur J. BÉNARD de l'intérêt qu'ils m'ont si souvent témoigné.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553823_0038

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES DES AMINO-ACIDES

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est une étude expérimentale, des complexes du cuivre et des trois alanines (α -, β - et phényl-). De très nombreux auteurs ont déjà abordé ce problème mais ils ont généralement utilisé des méthodes rapides donnant des résultats certes assez sûrs, mais toujours très fragmentaires car le but envisagé était essentiellement la seule détermination des constantes de stabilité. En particulier, les zones d'existence, les courbes d'absorption et les proportions des différents complexes n'ont pratiquement jamais été données.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre la question car l'intérêt de telles recherches est de plusieurs ordres : thermodynamique, d'où la détermination des constantes de stabilité; structural, lié à la nature et à l'orientation de la liaison entre l'ion central et l'agent complexant; enfin biologique en rapport avec le précédent.

Le choix du cuivre a été dicté par sa place dans la classification périodique en tête des métaux de transition; et aussi pour la raison pratique que sous forme d'amalgame il constitue une électrode, qui, quoique délicate à manier est parfaitement réversible.

Nous avons choisi les alanines pour deux raisons; tout d'abord l' α -alanine étant l'homologue immédiatement supérieur du glyocolle dont les complexes cuivriques sont bien connus, il était intéressant de posséder une étude approfondie des complexes de cet acide aminé. De plus le passage d'une alanine aux autres permet d'étudier l'influence de la substitution sur la stabilité de leurs complexes.

Dans les trois cas nous avons cherché à déterminer le nombre des complexes, la zone de pH dans laquelle ils existent, la formule, la charge et la constante de stabilité de chacun d'eux.

Enfin nous nous sommes efforcés de préciser la nature de la liaison entrant en jeu.

Les techniques expérimentales et les méthodes de calcul utilisées sont de plusieurs sortes.

La méthode des variations continues de P. JOB ne s'applique qu'à l'étude d'un seul complexe. En associant des mesures potentiométriques et des mesures spectrophotométriques, nous avons pu élargir son emploi au cas de plusieurs complexes. Mais elle est alors d'une utilisation assez longue.

C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode dérivée de celle dite de « la fonction de formation » de J. BJERRUM. Afin de nous mettre à l'abri des critiques que l'on peut formuler à l'égard de cette méthode, nous avons au préalable établi l'existence des complexes par titrage conductimétrique. La courbe de formation construite à partir d'un titrage acidimétrique ne servant alors qu'au calcul des constantes d'équilibre de complexes déjà connus.

Mais étant donné que dans le cas des acides aminés les complexes peuvent comme nous le verrons ultérieurement se former à partir soit de l'ion négatif, soit de l'ion mixte, soit des deux, il nous a été nécessaire de modifier le calcul de BJERRUM qui ne s'applique qu'aux complexes successifs d'un même groupement. Après avoir indiqué quelles seraient nos méthodes d'étude, nous allons passer maintenant à l'exposé proprement dit de notre travail.

Nous traiterons dans une première partie, des résultats obtenus pour les complexes cuivriques de l' α -alanine, au moyen de la méthode des variations continues. Puis ensuite nous appliquerons à l'étude de ces mêmes complexes les méthodes conductimétrique et de la « fonction de formation ». Dans une troisième et une quatrième partie nous étudierons respectivement par les mêmes méthodes les complexes de la β -alanine et ceux de la phényl-alanine.

Enfin dans une conclusion aussi générale que possible, nous comparerons les résultats obtenus pour les trois acides aminés étudiés.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE L' α -ALANINE

Méthode des variations continues.

I. — GÉNÉRALITÉS.

On sait (¹, ²) que les acides aminés aliphatiques simples peuvent exister sous deux formes électriquement neutres : l'ion dipolaire ($R^{\pm}$) et la molécule non chargée (R), ces deux formes étant en équilibre l'une par rapport à l'autre et l'ion dipolaire étant celui qui domine.

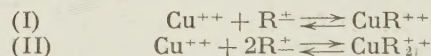
En solution acide, l'ion dipolaire s'ionise en une forme chargée positivement (R^+), tandis qu'en solution alcaline c'est en une forme chargée négativement (R^-) qu'il se transforme. Les constantes vraies K_B et K_A de ces équilibres ont été déterminées par P.K. SMITH et ses collaborateurs (³). Leurs valeurs ($K_B = 4,49 \cdot 10^{-3}$ et $K_A = 1,36 \cdot 10^{-10}$) sont telles que de pH = 2,5 à 8,5 environ l'ion dipolaire est prédominant mais que jusqu'à pH = 5 on doit tenir compte des ions R^+ et qu'à partir de pH = 7 les ions R^- doivent être pris en considération.

On peut donc théoriquement s'attendre à la formation de complexes soit avec la forme ion dipolaire, soit avec la forme chargée négativement de l'acide-amino; la complexion semble impossible entre l'ion R^+ de l'acide aminé et le cuivre.

Puisque le cuivre est tétracoordonné, il y a théoriquement quatre complexes possibles avec les acides aminés. Cependant il semble que ce nombre maximum n'est en règle générale jamais atteint en raison du volume occupé par le groupement amino-acide. De plus dans le cas d'une complexion grâce aux ions R^- ($H_2N - R' - COO^-$) il y a certainement chélation avec le cuivre ce qui limite obligatoirement le nombre des complexes à deux.

Nous écrirons donc les différents complexes en nous limitant à deux dans chaque cas.

Avec l'ion dipolaire les deux complexes possibles sont CuR^{++} et $CuR_{\frac{1}{2}}^{++}$ dont les équilibres de formation sont les suivants :



Les constantes de dissociation sont :

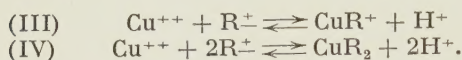
$$\begin{array}{ll} \text{(1)} & \frac{[Cu^{++}][R^{\pm}]}{[CuR^{++}]} = K_1 \text{ vrai} \\ \text{(2)} & \frac{[Cu^{++}][R^{\pm}]^2}{[CuR_{\frac{1}{2}}^{++}]} = K_2 \text{ vrai.} \end{array}$$

Les quantités [] représentent les activités des différentes formes tandis que les concentrations seront indiquées par des parenthèses ().

Il nous est impossible de préciser si ces complexes se forment à partir des ions dipolaires (liaison covalente) ou bien grâce aux molécules non chargées (transfert de deux électrons); l'équilibre existant entre ces deux formes pouvant être aussi bien déplacé vers l'une que vers l'autre. Nous avons choisi d'écrire la formation de ces complexes avec l'ion dipolaire mais il est bien évident que l'on pourrait les écrire de même avec la forme « molécule non chargée ».

La formation des complexes avec l'ion chargé négativement a certainement lieu d'une manière indirecte car expérimentalement nous verrons que ces complexes se forment bien avant pH = 7, pH

auquel normalement il n'y a pas lieu de tenir compte de ces ions R^- . Il y a deux complexes théoriquement possibles dont les équilibres de formation sont les suivants :

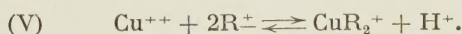


Il n'y a pas lieu d'imaginer d'autres complexes puisque l'anion R^- est un groupement bidentate ⁽⁴⁾ qui dans la chélation occupe deux des quatre liaisons de coordination du cuivre.

Les constantes de dissociation des deux complexes seront :

$$\begin{aligned} \text{(3)} \quad & \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{R}^-]}{[\text{CuR}^+]} = K'_1 \text{ vrai} \\ \text{(4)} \quad & \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{R}^-]^2}{[\text{CuR}_2]} = K'_2 \text{ vrai.} \end{aligned}$$

Enfin il est bien évident qu'un complexe contenant à la fois un ion dipolaire et un ion négatif est également possible :



Sa constante de dissociation sera

$$\text{(5)} \quad \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{R}^+][\text{R}^-]}{[\text{CuR}_2^+]} = K''_2 \text{ vrai.}$$

En règle générale, ce sont les concentrations et non les activités que nous pouvons atteindre expérimentalement. De ce fait les constantes que nous calculerons seront les constantes apparentes des cinq complexes, constantes obtenues en remplaçant dans les équations (1) à (5) les activités par les concentrations.

En conséquence, nous serons forcés par la suite, d'utiliser non pas les constantes vraies K_A et K_B des équilibres de l' α -alanine mais les constantes apparentes K'_A et K'_B . Les valeurs dont nous sommes servi ($K'_A = 2,06 \cdot 10^{-10}$ $K'_B = 4,53 \cdot 10^{-3}$) sont celles de CZARNETSKY et SCHMIDT ⁽⁵⁾.

Nous avons donc théoriquement la possibilité de cinq complexes, deux à partir de l'ion dipolaire ou de la molécule neutre, deux à partir de l'ion négatif et un à partir de ces deux formes. Pour simplifier, nous désignerons dans la suite de ce travail, ces cinq complexes par CuR^{++} , CuR_2^{++} , CuR^+ , CuR_2 et CuR_2^- bien que la lettre R ne représente pas le même groupement dans ces différents composés.

Mais la méthode expérimentale que nous allons employer ne donne directement que le nombre de groupements complexants fixés à un atome central sans pouvoir préciser la charge de l'ion formé.

C'est pour cela que nous parlerons en règle générale des complexes Cu-(α -alanine) et Cu-(α -alanine)₂ (ou CuR et CuR_2), nous réservant de montrer le moment venu qu'ils représentent, en réalité, la

somme de deux ou plusieurs autres que nous caractériserons chacun par la détermination de leur constante de stabilité.

II. — PRINCIPE DE LA METHODE.

Nous n'avons pas pu utiliser la méthode des variations continues telle qu'elle est indiquée par P. JOB ⁽⁶⁾ puisqu'elle n'est pratiquement applicable que dans le cas de la formation d'un seul complexe.

C'est pourquoi nous avons employé conjointement la spectrophotométrie et la potentiométrie, méthode déjà utilisée par M^{lle} QUINTIN ⁽⁷⁾ pour les complexes du cuivre et du glycocolle.

La spectrophotométrie dans laquelle on mesure la densité optique $\Delta = \log \frac{I_0}{I}$ de la solution étudiée

en fonction de la longueur d'onde permet d'une part la mise en évidence qualitative des complexes en utilisant la méthode des variations continues retouchée pour le cas de deux complexes, d'autre part la détermination de la concentration d'un des complexes de la solution.

La potentiométrie elle, nous permettra d'obtenir la concentration du cuivre libre pour les mêmes solutions.

1. Mise en évidence qualitative des composés. Étude spectrophotométrique.

Étant donné des solutions mères de cuivre et d'alanine de même concentration a , toutes deux préparées dans une solution saline de concentration $c \gg a$, on effectue des mélanges en proportions variées : $x \text{ cm}^3$ de la solution de cuivre, et $(1-x) \text{ cm}^3$ de celle d'acide avec $0 < x < 1$. Nous utilisons une solution saline très concentrée de façon que la force ionique reste constante dans tous les mélanges; ceci est indispensable d'une part pour que la méthode des variations continues soit valable, et d'autre part pour que les constantes de dissociation des complexes, calculées pour chaque valeur du pH, soient indépendantes de la valeur de x .

Les courbes $\Delta = f(\lambda)$ ne permettent pas d'obtenir d'indications précises sur les différents complexes formés. Par contre, l'étude des courbes

$$y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$$

est très intéressante, Δ_0 étant la valeur de la densité optique de la solution s'il ne se produisait aucune réaction entre le cuivre et l'acide.

Dans le cas d'un seul complexe, P. JOB a montré que l'abscisse x_m des maxima ou des minima de ces

courbes permettait de déterminer l'indice du complexe CuR_m par la relation simple :

$$m = \frac{1 - x_M}{x_M}.$$

Dans le cas de deux complexes, CuR_m et CuR_p , le calcul peut également être effectué et l'on trouve que les courbes $y = f(x)$ présenteront un maximum ou un minimum en même temps que (CuR_m) , soit quand (CuR_p) sera nul ou négligeable (nous sommes alors ramenés au cas d'un seul complexe), soit quand $(\varepsilon_p - \varepsilon_0)$ sera nul pour une longueur d'onde donnée, ε_p et ε_0 étant les coefficients d'extinction moléculaire respectivement du complexe CuR_p et du cuivre. Dans ce dernier cas, on montre que :

$$(6) \quad x_M = \frac{1}{m+1} - \frac{p(m-p)(\text{CuR}_p)}{(m+1)a}$$

Appliquons cette relation au cas qui est vraisemblablement le nôtre, de deux complexes CuR et CuR_2 .

La courbe : $y = f(x)$ est maximum en même temps que (CuR) lorsque $\varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 0$ et l'on a alors :

$$(7) \quad x_M = \frac{1}{2} + \frac{(\text{CuR}_2)}{a}$$

tandis que lorsqu'un seul complexe existe, nous avons simplement : $x_M = 1/2$.

Nous voyons tout de suite que le maximum sera d'autant plus déporté vers $x = 1$, que le rapport $(\text{CuR}_2)/a$ sera plus grand.

Si nous cherchons maintenant à obtenir la position du maximum dans le cas où : $\varepsilon_m = \varepsilon_0$, c'est-à-dire la valeur de x pour laquelle y sera maximum en même temps que (CuR_p) , nous trouvons en permutant les lettres m et p dans l'équation (6) une expression qui, appliquée au cas de nos deux complexes CuR et CuR_2 donne immédiatement :

$$(8) \quad x_M = \frac{1}{3} - \frac{(\text{CuR})}{3a}$$

alors que pour un seul complexe CuR_2 nous aurions : $x_M = 1/3$.

Par conséquent, si la concentration de CuR n'est pas trop grande, le maximum de la courbe $y = f(x)$ se produira encore au voisinage de $x = 1/3$; mais, si le terme $(\text{CuR})/3a$ est grand, ce maximum pourra être déporté vers $x = 0$.

En conclusion, cette méthode permet de déterminer l'existence de deux complexes de type CuR et CuR_2 car les valeurs des abscisses des maxima sont assez différentes l'une de l'autre. En outre, l'écart entre x_M et $1/2$ ou $1/3$ donnera une indication sur la concentration de l'un des complexes, à condition bien entendu que $(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) = 0$, ou $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = 0$.

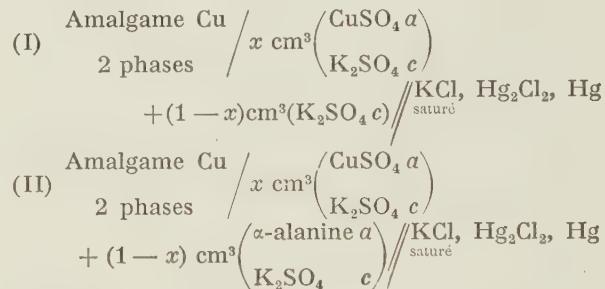
Enfin, si l'on fait le calcul dans le cas le plus général de $p + q$ complexes, l'abscisse du maximum de la courbe $y = f(x)$ pour le complexe d'indice m tel qu'il y ait p complexes d'indices plus petits que m et q complexes d'indices plus grands est donnée par une relation montrant que sa valeur sera d'autant plus éloignée de la valeur théorique $\frac{1}{m+1}$ que le nombre des complexes et leurs concentrations respectives sont plus grands.

2. Étude quantitative. Détermination des concentrations des différents constituants de la solution.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, à partir des solutions mères de cuivre et d' α -alanine nous formons à pH constant, un certain nombre de mélanges que nous étudions d'une part potentiométriquement, d'autre part spectrophotométriquement. La première méthode nous permettra de calculer la concentration du cuivre libre de la solution tandis que la deuxième nous permettra d'obtenir celle d'un des complexes formés.

a) Détermination du cuivre libre.

La méthode la plus sûre pour la détermination de la concentration en Cu^{++} libre est la méthode électrométrique qui consiste à mesurer les différences de potentiel des deux chaînes suivantes :



Leurs forces électromotrices respectives sont :

$$(9) \quad E_I = E_c - E_o - 2,302 \frac{RT}{2F} \log \alpha x \cdot f_{\text{Cu}^{++}} + \pi$$

$$(10) \quad E_{II} = E_c - E_o - 2,302 \frac{RT}{2F} \log (\text{Cu}^{++}) \cdot f_{\text{Cu}^{++}} + \pi'$$

où : E_c est le potentiel de l'électrode au calomel (électrode de référence), E_o le potentiel normal de l'amalgame de cuivre (Cu^{++}) et $f_{\text{Cu}^{++}}$ la concentration et le coefficient d'activité de l'ion Cu^{++} ; ce dernier est d'ailleurs le même dans les deux solutions I, et II puisque la force ionique est constante. Enfin π et π' sont les potentiels de diffusion correspondants aux deux jonctions liquides.

Dans une étude (non publiée) des complexes de l'iodure de cadmium, M^{lle} QUINTIN a montré que les potentiels de diffusion pour des chaînes analogues devaient être sensiblement égaux. De ce fait nous prendrons $\pi = \pi'$. Par conséquent, en retranchant membre à membre les relations (9) et (10), on obtient :

$$(11) \quad \log \frac{(\text{Cu}^{++})}{ax} = \frac{E_I - E_{II}}{2,302 RT/2F}$$

relation qui nous permet, à condition bien entendu d'opérer avec la même électrode de référence et le même amalgame de cuivre, d'obtenir la concentration en ions Cu^{++} de la solution.

b) Détermination de la concentration des complexes.

La méthode que nous utilisons a été indiquée par P. JOB ⁽⁶⁾; elle n'est valable que dans le cas de la formation de deux complexes seulement et à condition encore qu'il existe un intervalle de pH, où l'un disparaisse au profit de l'autre. Elle peut aussi être employée dans le cas qui est le nôtre, de la formation de plus de deux complexes à condition que ceux-ci ne soient que de deux types différents (les complexes de même type étant seulement chargés différemment). Il faut, dans ce cas, faire l'hypothèse suivante : tous les complexes du même type ont le même spectre quelle que soit leur charge. C'est une hypothèse que nous avons faite et qui est confirmée par la concordance des résultats obtenus.

Si donc l'on construit, pour une valeur de x constante et pour différentes longueurs d'onde, les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ on s'aperçoit que chacune de ces courbes tend vers une limite lorsque le pH atteint une certaine valeur. On peut alors, pour chaque longueur d'onde, en prenant comme unité d'absorption, cette absorption limite, $\Delta_{\text{lim.}}$, construire les variations de la quantité

$$(12) \quad z = \frac{\Delta - \epsilon_0(\text{Cu}^{++})}{\Delta_{\text{lim.}}} = f(\text{pH}).$$

On obtient un réseau de courbes tel que celui de la figure 9.

Pour les faibles longueurs d'onde toutes ces courbes se superposent exactement. Comme de plus, elles ne présentent pas de maxima, nous pouvons admettre qu'elles correspondent uniquement à l'absorption du complexe final (ou de l'ensemble des complexes finaux de même type, mais de charges différentes) et que par conséquent, le ou les complexes intermédiaires n'absorbent pas pour ces longueurs d'onde.

Cette courbe permet donc de calculer, en fonction du pH, la concentration totale des complexes de la deuxième forme :

$$(13) \quad (\text{CuR}_2 \text{ total}) = (\text{CuR}_2^{++}) + (\text{CuR}_2^+) + (\text{CuR}_2)$$

et on peut donc écrire :

$$(14) \quad \frac{(\text{CuR}_2 \text{ total})}{ax} = \frac{\Delta_{\text{observée}} - \Delta_{\text{due au cuivre libre}}}{\Delta_{\text{lim.}}}$$

ax étant la valeur ayant servi à construire le réseau de courbes : $z = f(\text{pH})$.

Nous pouvons donc déterminer dans chaque mélange la concentration en complexe ($\text{CuR}_2 \text{ total}$). Comme nous possédions déjà par ailleurs celle des ions Cu^{++} libres, nous pourrions également déterminer les concentrations (CuR total) et (R libre) à l'aide des deux relations :

$$(15) \quad ax = (\text{Cu}^{++}) + (\text{CuR total}) + (\text{CuR}_2 \text{ total})$$

$$(16) \quad a(1-x) = (\text{R libre}) + (\text{CuR total}) + 2(\text{CuR}_2 \text{ total}).$$

Nous pouvons donc obtenir pour chaque pH et pour chaque valeur de x les concentrations globales des quatre constituants des solutions. A partir de celles-ci, nous pourrions déterminer les courbes de leurs pourcentages en fonction du pH, les variations de leurs teneurs pour un pH donné en fonction des concentrations initiales en cuivre et les constantes de dissociation dites globales des complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ pour chaque pH.

C'est à partir de ces constantes k_1 et k_2 définies par :

$$(17) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R libre})}{(\text{CuR global})} = k_1 \quad (18) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R libre})^2}{(\text{CuR}_2 \text{ global})} = k_2$$

que nous nous efforcerons de montrer quels sont ceux des complexes dont les formules ont été établies ci-dessus (CuR^{++} , CuR^+ , CuR_2^{++} , CuR_2^+ , et CuR_2) qui se forment effectivement.

Nous calculerons alors leurs constantes de dissociation propres.

Enfin, à l'aide des résultats obtenus nous construirons les courbes d'absorption de chacun des complexes trouvés.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Appareillage et Technique.

Tous les produits employés sont des produits R.P. purs pour analyses recristallisés plusieurs fois, à l'exception des acides aminés qui sont des produits HOFMANN-LAROCHE de pureté garantie et qui n'ont pas été recristallisés.

Les solutions utilisées sont 0,02 M en CuSO_4 et en $\alpha\text{-alanine}$, toutes deux préparées dans une solution K_2SO_4 0,5 M.

Nous avons effectué dans chaque série à pH constant, dix mélanges de 120 cm³ au total : 60 cm³ K_2SO_4 , n cm³ CuSO_4 , (60 — n) cm³ $\alpha\text{-alanine}$, n étant successivement 6, 12, 18 60 cm³. Ces

dix mélanges sont amenés au pH voulu par addition de quelques gouttes de KOH ou de H₂SO₄ suffisamment concentrés pour que la variation de volume produite soit négligeable. Les pH sont mesurés à l'électrode de verre au moyen d'un pH — mètre RADIOMETER 22 au 1/10 d'unité pH.

L'oxygène de l'air ayant une grosse influence sur l'oxydation de l'amalgame de cuivre servant d'électrode, les solutions mères ont été faites avec de l'eau bouillie et nous faisons barboter dans les différents mélanges pendant au moins 15 mn avant les mesures, de l'azote spécial « R » soigneusement débarrassé de ses traces d'oxygène par passage sur une colonne d'hydrosulfite de sodium suivi de barbotages successifs dans des solutions de H₂SO₄, KOH puis dans l'eau.

Mesures potentiométriques.

L'électrode de cuivre employée est un amalgame de cuivre à 3 % obtenu par électrolyse.

L'électrode à calomel utilisée est du type électrode à KCl saturé et les forces électromotrices sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. au 1/10 de millivolt.

Les mesures sont effectuées à 25° ± 0,01 en utilisant un thermostat à eau.

Mesures spectrophotométriques.

Préalablement à toute expérience nous avons vérifié que dans le domaine de longueurs d'onde utilisées le sel neutre employé comme solution de base ne formait de complexes ni avec les ions Cu⁺⁺ ni avec l'acide aminé.

Puis, après avoir mesuré les potentiels des divers mélanges définis ci-dessus, pour un même pH, on détermine leurs densités optiques au moyen d'un spectrophotomètre BECKMANN.

Les cuves employées sont presque toujours des cuves de 1 cm d'épaisseur. Dans quelques cas assez rares où l'absorption était très faible nous avons employé des cuves de 10 cm mais les résultats obtenus ont été ramenés à 1 cm.

Les mesures sont effectuées de 4 800 Å à 11 000 Å de 100 en 100 Å et à la température du laboratoire (*) c'est-à-dire 20° ± 1°.

2. Mise en évidence qualitative des composés.

Nous avons fait treize séries d'expériences, respectivement à chacun des pH suivants : 2,00-3,10

(*) Etant donné que les constantes de stabilité varient très peu avec la température et que dans la région visible les mesures faites au spectrophotomètre BECKMANN sont assez peu précises, les résultats obtenus à 20° doivent être très voisins de ceux que l'on obtiendrait à 25° et par conséquent pourront être couplés avec ceux de la potentiométrie.

3,55-4,00-4,40-4,75-5,25-5,70-6,10-6,50-7,10-7,95-8,50-mais seules les séries correspondant aux neuf premiers pH sont complètes. En effet, au-delà de pH = 6,10 l'électrode à amalgame de cuivre n'a plus aucune stabilité; de plus certains des mélanges précipitent par suite de la valeur élevée du pH.

a) Etude aux pH très acides :

Jusqu'à pH = 2,00 il ne se forme aucun complexe. D'une part, les mesures potentiométriques effectuées en présence ou en l'absence d' α -alanine donnent sensiblement les mêmes valeurs des f.e.m. pour chaque valeur de x . D'autre part, le réseau des courbes $\Delta = f(\lambda)$ montre que la longueur d'onde du maximum d'absorption est indépendante de x et correspond à celle de CuSO₄. Bien plus, les ordonnées des maxima sont proportionnelles aux concentrations ax en cuivre total.

Mais à partir de pH = 3,00 ces courbes spectrophotométriques présentent un léger déplacement du maximum vers les petites longueurs d'onde lorsque x passe de 1,0 à 0,1. (La fig. 1 représente ces courbes

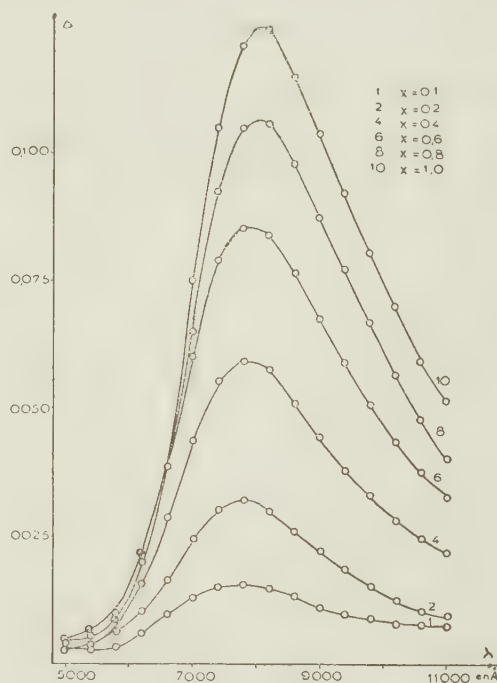


Fig. 1.

pour pH = 3,55.) Cela prouve la présence d'un autre corps coloré que Cu⁺⁺ en quantités très faibles.

Ce résultat est confirmé par les courbes

$$y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$$

qui pour un petit nombre de longueurs d'onde,

ont un maximum, peu accentué d'ailleurs, pour $x = 0,5$ (fig. 1 bis).

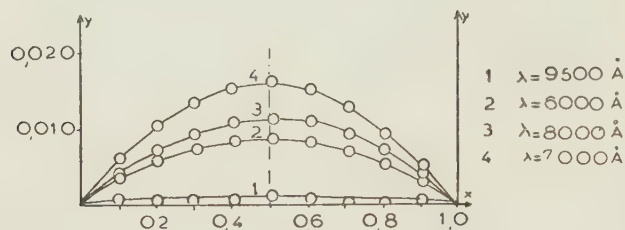


Fig. 1 bis.

Nous pouvons donc en conclure que jusqu'à pH = 2,00 il n'y a pas formation de complexe du moins en quantité appréciable mais que, à partir de pH = 3,00, le complexe CuR commence à apparaître, sa concentration étant d'ailleurs assez faible devant celle des ions Cu^{++} libres.

On verra plus loin qu'il existe également pour ces pH de très légères quantités du complexe CuR_2 . Si l'on n'arrive pas à le mettre qualitativement en évidence, cela est dû aux très faibles valeurs de la densité optique pour des longueurs d'onde inférieures à 6 000 Å, domaine dans lequel ce complexe devrait justement apparaître spectrophotométriquement.

b) Etude aux pH intermédiaires (4,00 à 6,50 environ).

Nous venons de voir qu'à partir de pH = 3,10 environ, les mesures potentiométriques et spectro-

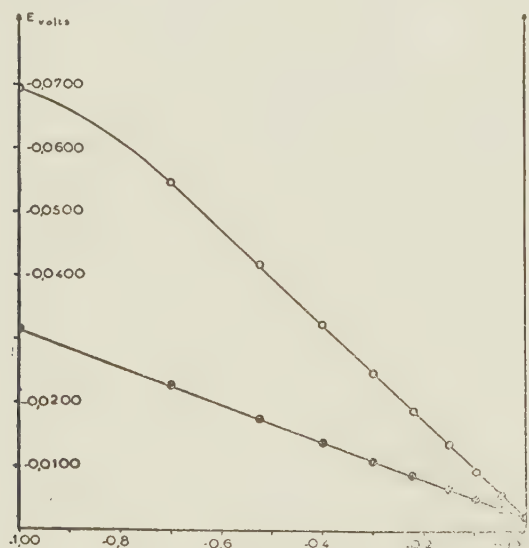


Fig. 2.

photométriques permettaient de caractériser l'apparition de nouveaux composés entre le cuivre et l' α -alanine,

Les résultats aux pH intermédiaires sont encore plus nets. L'écart entre les courbes $E = f(x)$ avec et sans α -alanine est d'autant plus accentué que le pH est plus élevé. Ainsi à pH = 5,25 par exemple cet écart est très notable ce qui signifie qu'une grande partie du cuivre n'est plus libre (fig. 2).

En outre, les maxima des courbes spectrophotométriques $\Delta = f(\lambda)$ se déplacent d'autant plus vers



Fig. 3.

les faibles longueurs d'onde, que le pH est plus élevé et la valeur de x plus faible (fig. 3 et 4).

Les courbes $y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$ à différentes longueurs d'onde (fig. 3 bis) pour le pH = 4,00 montrent que le maximum de celles comprises entre 6 500 Å et 8 250 Å a lieu très exactement pour $x = 0,5$. Par contre, pour $\lambda < 6 500 \text{ \AA}$, nous décelons un léger déplacement du maximum vers la gauche, mais néanmoins pour aucune longueur d'onde les maxima ne se produisent pour $x = 0,33$.

Or, dans la partie théorique, nous avons montré que les positions des maxima des courbes $y = f(x)$ ne pouvaient indiquer l'existence des complexes CuR ou CuR_2 , que si respectivement les quantités $\epsilon_2 - \epsilon_0$ ou $\epsilon_1 - \epsilon_0$ sont nulles. L'étude des courbes d'absorption des différents constituants des solutions (voir ci-dessous), nous a permis de déterminer que :

$$\epsilon_2 \neq \epsilon_0 \text{ pour } 7700 \text{ \AA} < \lambda < 8100 \text{ \AA}$$

et que :

$$\epsilon_1 \neq \epsilon_0 \text{ pour } \lambda < 5800 \text{ \AA}.$$

De ce fait, si pour une longueur d'onde située dans le premier domaine nous observons un maximum

de la courbe y , pour $x = 0,5$ cela signifiera d'une manière absolue l'existence du complexe CuR . Au contraire, si pour une longueur d'onde située dans le deuxième domaine, nous trouvons un maximum pour $x = 1/3$, nous pouvons certifier que le complexe CuR_2 existe effectivement.

Par conséquent, ce que nous venons de dire au

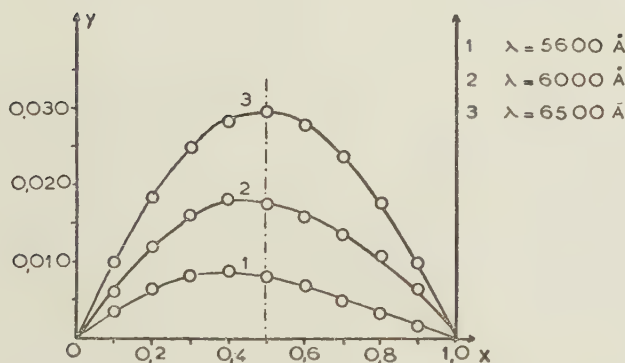
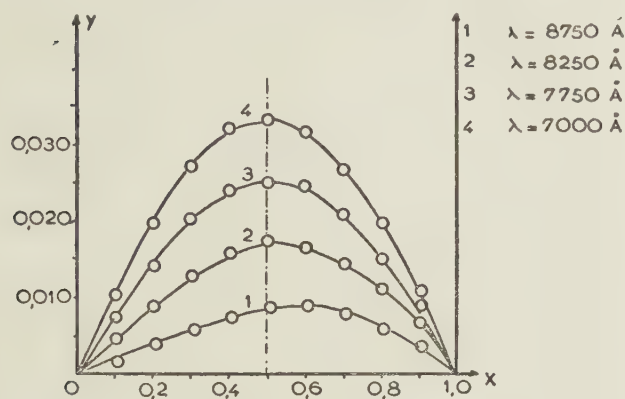


Fig. 3 bis.

sujet des courbes de la figure 3 bis, permet de conclure à l'existence certaine du complexe CuR à $\text{pH} = 4,00$. Il est de plus vraisemblable qu'à ce pH il se forme de faibles quantités d'un autre complexe qui est sans doute CuR_2 , mais sa concentration reste certainement assez petite. En effet, d'une part nous n'observons aucune incidence sur l'abscisse du maximum du CuR comme cela devrait se produire, si CuR_2 existait en grandes quantités. D'autre part, les abscisses des maxima des courbes pour $\lambda < 5800 \text{ \AA}$ n'étant jamais situées à $x = 0,33$, cela prouve que CuR est très nettement prédominant par rapport à CuR_2 .

Les courbes obtenues à $\text{pH} = 5,70$ sont représentées par la figure 4 bis.

Pour $\lambda = 7750 \text{ \AA}$ et $8000 \text{ \AA}$ elles possèdent un maximum pour $x = 0,52 - 0,53$ tandis que pour $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ à $5800 \text{ \AA}$ les maxima ont lieu pour x compris entre $0,3$ et $0,33$.

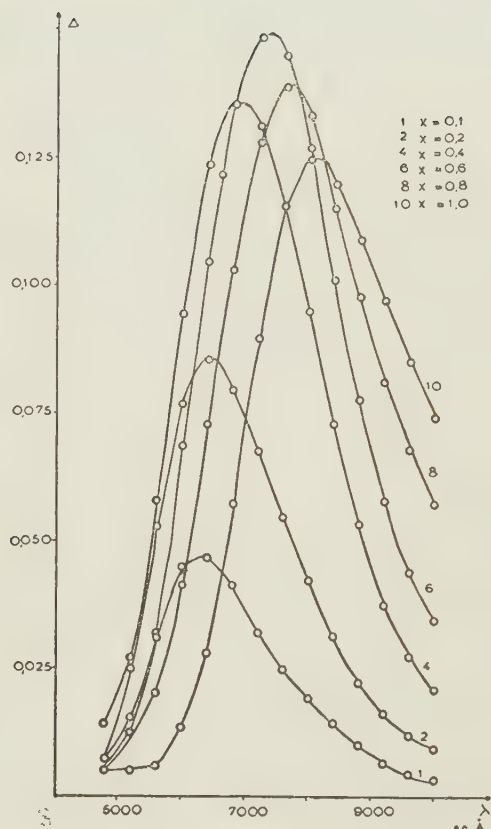


Fig. 4.

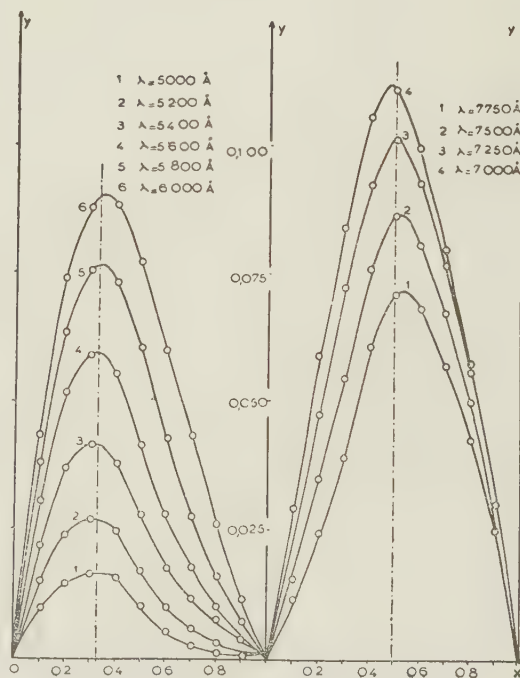


Fig. 4 bis.

Nous pouvons donc en conclure d'une manière très affirmative à l'existence de deux complexes,

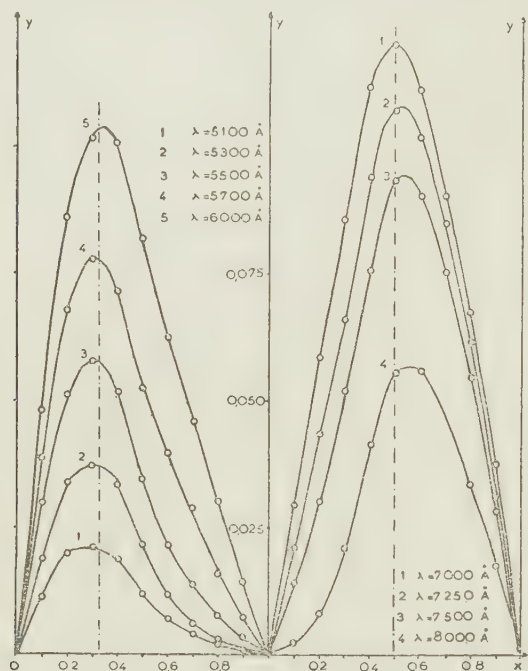


Fig. 5.

l'un de type CuR , l'autre de type CuR_2 . Les faibles déplacements des maxima tant vers la droite pour

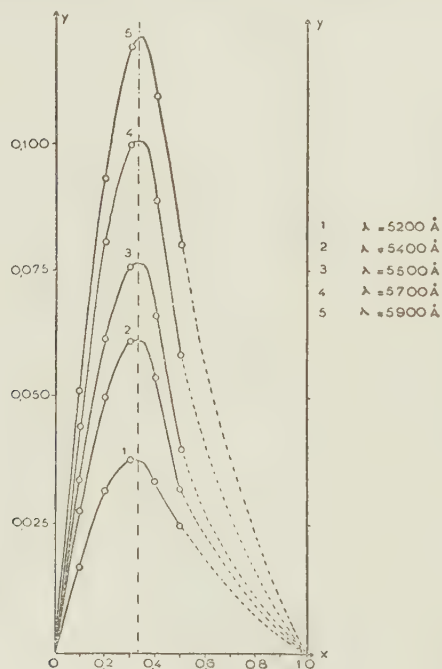


Fig. 6.

le complexe CuR , que vers la gauche pour le CuR_2 s'expliquent aisément par les relations (7) et (8).

Ces mêmes courbes (fig. 5) à $\text{pH} = 6,10$ montrent que à ce pH les deux complexes CuR et CuR_2 coexistent toujours, et certainement l'un et l'autre en quantités importantes; en effet le maximum de la courbe pour $\lambda = 8000 \text{ Å}$ est très nettement déporté vers $x = 0,56$ et de plus, ceux des courbes pour $\lambda < 5700 \text{ Å}$ sont situés sensiblement à $x = 0,3$, ce qui montre, dans un cas comme dans l'autre une très nette incidence de la concentration d'un des complexes sur la position du maximum de l'autre.

A $\text{pH} = 6,50$ on n'obtient que des résultats fragmentaires (fig. 6). En effet, les mesures spectrophotométriques ne sont possibles que sur les mélanges allant de $x = 0,1$ à $x = 0,5$ par suite de la précipitation du cuivre dans les autres. Nous ne pouvons donc construire les courbes y que partiellement. Néanmoins, on constate que pour $\lambda < 5700 \text{ Å}$, les maxima sont sensiblement situés à $x = 0,33$ ce qui semble indiquer une diminution de la concentration du complexe CuR .

Nous pouvons donc vraisemblablement affirmer que, à partir de $\text{pH} = 6,50$ le complexe CuR tend à diminuer au profit du complexe CuR_2 .

c) Etude aux pH alcalins.

A partir de $\text{pH} = 6,50$ nous ne pouvons plus, ni faire de mesures électrométriques (instabilité de l'électrode), ni même construire les courbes $y = f(x)$ par suite de la précipitation d'un nombre d'autant plus grand de mélanges, que le pH est plus élevé. Nous avons néanmoins fait des mesures spectrophotométriques pour tous ceux ne précipitant pas aux $\text{pH} = 7,10 - 7,95$ et $8,50$. La figure 7 montre les courbes $\Delta = f(\lambda)$ obtenues pour les deux derniers pH . Nous y observons deux résultats importants.

Tout d'abord la position du maximum de ces courbes est indépendante de la valeur de x et de celle du pH ; elle a lieu pour $\lambda = 6200 \text{ Å}$. De plus, la densité optique est sensiblement proportionnelle à x .

Au delà de $\text{pH} = 8$ les solutions contiennent donc un seul constituant coloré qui est différent de CuSO_4 et ce constituant suit le loi de Beer.

Comme nous venons de voir que à $\text{pH} = 6,50$ le complexe CuR tend à diminuer au profit de CuR_2 nous admettrons d'une manière très plausible que c'est ce dernier composé qui existe seul dans les solutions à $\text{pH} > 8$.

On peut conclure de ces résultats que jusqu'à $\text{pH} = 3,50$, la presque totalité du cuivre reste à l'état libre, puis que de $\text{pH} = 3,50$ à $\text{pH} = 6,50$ environ il y a coexistence des deux complexes CuR et CuR_2 , ce dernier restant seul dans les solutions aux pH supérieurs à 8.

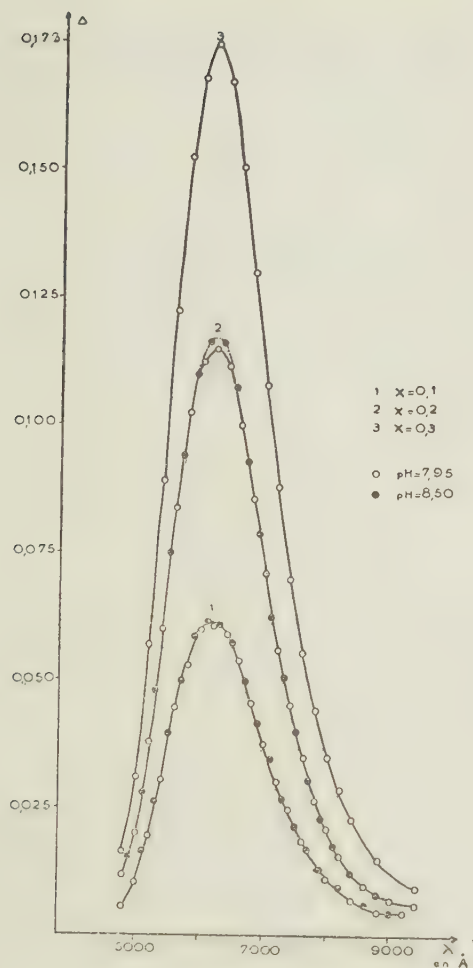


Fig. 7.

3. Détermination des proportions des différents constituants.

a) Cuivre libre.

Nous ne pouvons pas donner tous les calculs concernant ces concentrations, cela ne présenterait d'ailleurs que peu d'intérêt. Nous avons, par conséquent, reporté les résultats obtenus pour les différents pH et pour les différentes valeurs de x , avec le calcul des constantes de dissociation des complexes. (Tableaux I à IV et figures 13 et 14.)

b) Complexe CuR_2 .

Si, à partir des mesures spectrophotométriques nous construisons à concentration constante en cuivre et en alanine (nous avons choisi $x = 0,3$) les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ pour différentes longueurs

d'onde, nous obtenons le réseau de courbes représenté par la figure 8.

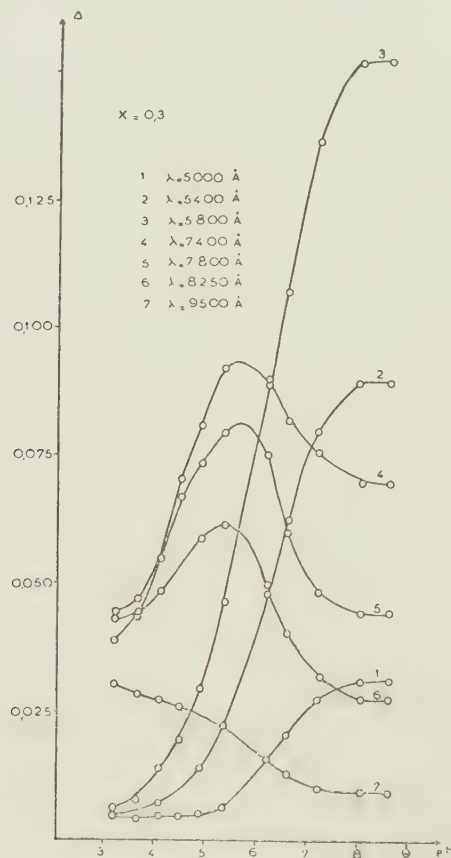


Fig. 8.

L'examen de ces courbes conduit à deux remarques importantes. D'une part le fait que toutes les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ tendent vers une limite à partir de $\text{pH} = 8$ confirme l'existence, dans cette région, du seul complexe CuR_2 . D'autre part, les courbes pour des longueurs d'onde supérieures à 7 400 Å présentent des maxima; cela prouve qu'il existe bien un complexe intermédiaire CuR ; celui-ci doit être maximum aux environs de $\text{pH} = 5,5$.

On construit alors pour différentes longueurs d'onde les courbes $z = f(\text{pH})$ définies plus haut [relation (12)].

On obtient le réseau de la figure 9. Certaines courbes présentent des maxima, d'autres non, et de plus, toutes celles obtenues pour $\lambda \leq 5 400 \text{ Å}$ sont confondues.

On peut donc admettre que cette courbe unique existant pour les faibles longueurs d'onde représente l'absorption du complexe CuR_2 seul, celle du complexe CuR étant négligeable dans ce même domaine. Cette courbe nous permet donc de calculer en fonction du pH la teneur de la solution en complexe CuR_2 ,

puisqu'il existe seul au delà de pH = 8 et qu'il suit la loi de Beer.

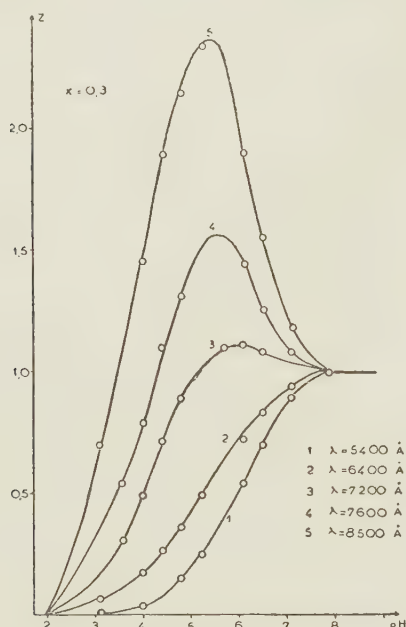


Fig. 9.

La relation (14) (pour $x = 0,3$ et $\lambda = 5400 \text{ \AA}$) nous permettra donc d'obtenir sa concentration pour tous les pH étudiés et pour toutes les valeurs de x . Comme pour le cuivre libre, les résultats obtenus sont donnés avec le calcul des constantes de dissociation des complexes (Tableaux I à IV, figures 13 et 14.)

TABLEAU I

pH = 3,55 $\alpha = 10^{-2}$ Température = 25°								
x	(Cu ⁺⁺) libre . 10 ³	(CuR ₂) . 10 ³	(CuR) . 10 ³	(R libre) . 10 ³	k_1 . 10 ³	pk_1	k_2 . 10 ⁴	pk_2
0,1	0,735	0,085	0,180	8,650	3,53	1,45	6,47	3,19
0,2	1,554	0,126	0,315	7,423	3,66	1,44	6,54	3,19
0,3	2,445	0,145	0,405	6,295	3,80	1,42	6,46	3,19
0,4	3,395	0,147	0,458	5,248	3,89	1,41	6,36	3,20
0,5	4,413	0,131	0,456	4,282	4,14	1,38	6,18	3,21
0,6	5,464	0,106	0,430	3,358	4,27	1,37	5,81	3,24
0,7	6,525	0,080	0,395	2,445	4,04	1,39	4,88	(3,31)
0,8	7,634	0,054	0,312	1,580	3,87	1,41	3,53	(3,45)
0,9	8,792	0,027	0,181	0,765	3,72	1,43	1,87	(3,73)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					1,41 ± 0,02		3,20 ± 0,01	

c) Complexe CuR et alanine libre.

Les équations (15) et (16) nous permettent d'obtenir immédiatement la concentration du

TABLEAU II

pH = 4,40 $\alpha = 10^{-2}$ Température = 25°								
x	(Cu ⁺⁺) libre . 10 ³	(CuR ₂) . 10 ³	(CuR) . 10 ³	(R libre) . 10 ³	k_1 . 10 ³	pk_1	k_2 . 10 ⁴	pk_2
0,1	0,330	0,150	0,520	8,180	5,19	2,29	1,47	3,83
0,2	0,803	0,236	0,961	6,567	5,43	2,26	1,47	3,83
0,3	1,464	0,286	1,250	5,178	6,06	2,22	1,37	3,86
0,4	2,284	0,291	1,425	3,993	6,40	2,19	1,25	3,90
0,5	3,230	0,259	1,511	2,971	6,35	2,20	1,10	3,96
0,6	4,350	0,205	1,445	2,145	6,46	2,19	0,98	4,01
0,7	5,685	0,155	1,260	1,430	6,45	2,19	0,75	(4,13)
0,8	6,952	0,104	0,944	0,848	6,25	2,20	0,48	(4,32)
0,9	8,410	0,050	0,540	0,360	5,61	2,25	0,22	(4,66)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					2,22 ± 0,03		3,90 ± 0,06	

TABLEAU III

pH = 5,25 $\alpha = 10^{-2}$ Température = 25°								
x	(Cu ⁺⁺) libre . 10 ³	(CuR ₂) . 10 ³	(CuR) . 10 ³	(R libre) . 10 ³	k_1 . 10 ⁴	pk_1	k_2 . 10 ⁶	pk_2
0,1	0,053	0,435	0,512	7,618	7,89	3,10	7,07	5,15
0,2	0,165	0,676	1,159	5,489	7,81	3,11	7,35	5,13
0,3	0,410	0,768	1,822	3,642	8,20	3,05	7,08	5,15
0,4	0,940	0,704	2,356	2,236	8,92	3,05	6,68	5,18
0,5	1,820	0,595	2,585	1,225	8,63	3,06	4,59	(5,34)
0,6	3,150	0,491	2,359	0,659	8,80	3,06	2,79	(5,55)
0,7	4,724	0,367	1,909	0,357	8,83	3,05	1,64	(5,79)
0,8	6,425	0,244	1,331	0,181	8,74	3,06	0,86	(6,06)
0,9	8,192	0,119	0,689	0,073	8,68	3,06	0,37	(6,44)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					3,07 ± 0,02		5,15 ± 0,01	

TABLEAU IV

pH = 6,10 $\alpha = 10^{-2}$ Température = 25°								
x	(Cu ⁺⁺) libre . 10 ³	(CuR ₂) . 10 ³	(CuR) . 10 ³	(R libre) . 10 ³	k_1 . 10 ⁴	pk_1	k_2 . 10 ⁷	pk_2
0,1	0,002	0,846	0,152	7,156	1,13	3,95	1,45	6,84
0,2	0,012	1,510	0,478	4,502	1,13	3,95	1,61	6,79
0,3	0,057	1,769	1,174	2,288	1,11	3,95	1,69	6,77
0,4	0,353	1,699	1,947	0,655	1,19	3,93	0,89	7,05
0,5	1,449	1,265	2,286	0,184	1,17	3,93	0,39	(7,41)
0,6	2,965	0,881	2,154	0,084	1,16	3,94	0,24	(7,62)
0,7	4,638	0,593	1,769	0,045	1,18	3,93	0,16	(7,80)
0,8	6,389	0,367	1,244	0,022	1,13	3,95	0,08	(8,07)
0,9	8,193	0,174	0,643	0,009	1,15	3,94	0,04	(8,42)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					3,94 ± 0,01		6,86 ± 0,09	

complexe intermédiaire CuR et celle de l' α -alanine libre dans toutes les séries d'expériences. Leurs

valeurs ont été également portées dans les tableaux I à IV, ainsi que dans les figures 13 et 14.

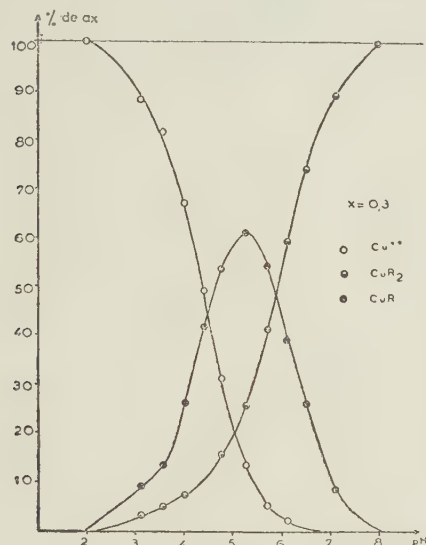


Fig. 10.

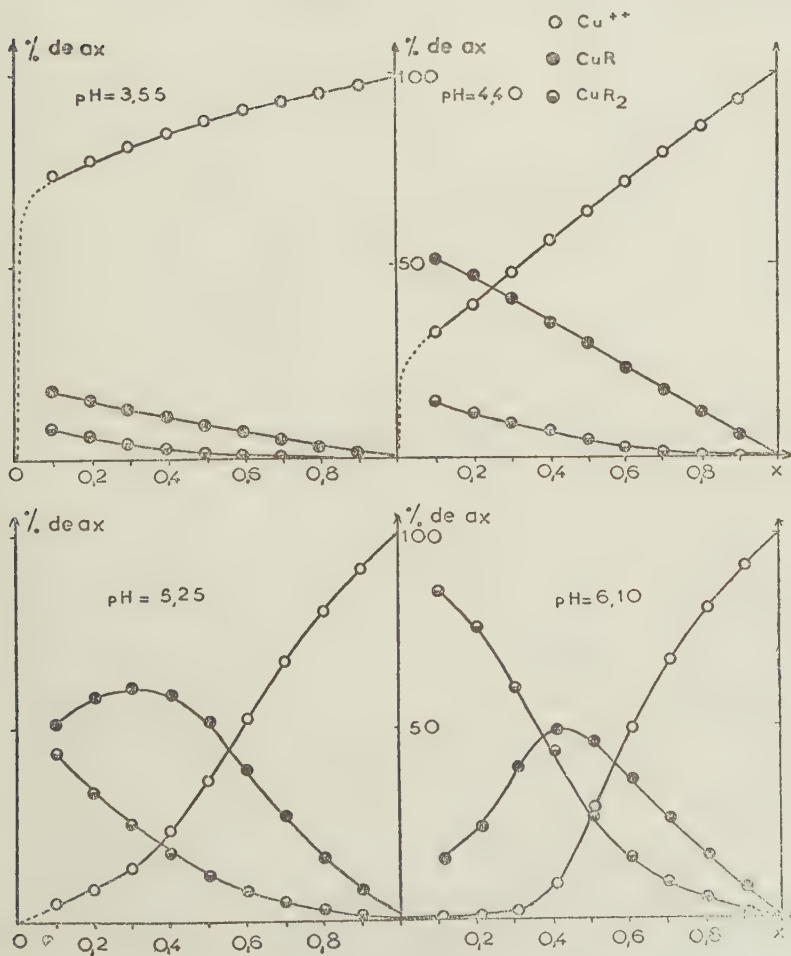


Fig. 11.

d) Pourcentages des différents constituants dans les mélanges α -alanine- CuSO_4 , en fonction du pH.

Les variations de ces pourcentages en fonction du pH (pour $x = 0,3$) sont données par la figure 10.

Les courbes de cette figure nous confirment le fait d'une part que le complexe CuR est maximum aux environs de $\text{pH} = 5,25$ et d'autre part que tout le cuivre est à l'état de CuR_2 à partir de $\text{pH} = 8$.

La figure 11 présente les variations des pourcentages des trois mêmes composés en fonction de x pour différents pH.

4. Coefficients d'extinction moléculaire des divers composés.

Les courbes d'absorption des trois constituants colorés sont représentées sur la figure 12. Le coefficient d'extinction moléculaire du cuivre c'est-à-dire de CuSO_4 est déduit des mesures expérimentales faites à $\text{pH} = 5,25$ et correspond d'ailleurs aux valeurs données par la littérature.

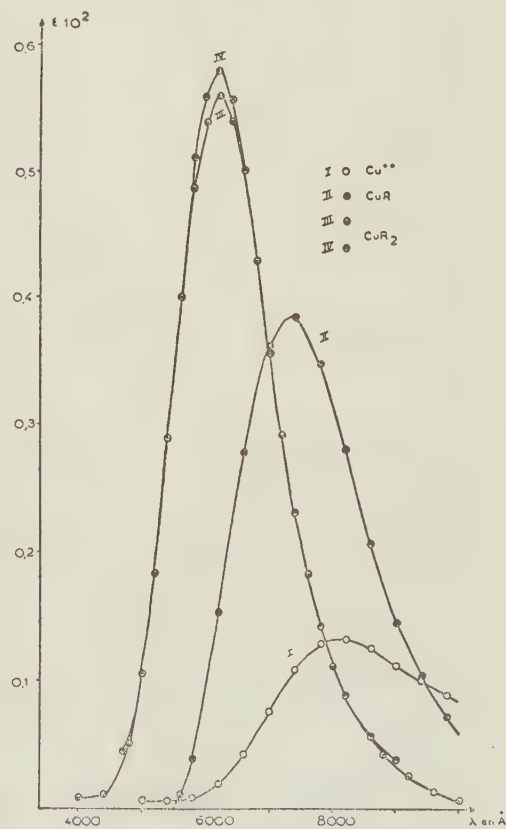


Fig. 12.

Nous avons vu précédemment que pour $\text{pH} > 7,95$ le composé CuR_2 existe seul dans les solutions et que les courbes $\Delta = f(\lambda)$ pour les différentes valeurs de x se déduisent l'une de l'autre par simple homothétie. Nous déterminerons donc le coefficient

courbe III concorderait assez bien avec celle de son complexe neutre, mais toutes les autres courbes données par cet auteur n'ont strictement aucun rapport avec les nôtres. Comme de plus cet auteur fait correspondre à ce complexe la formule Cu_2R_3 ou

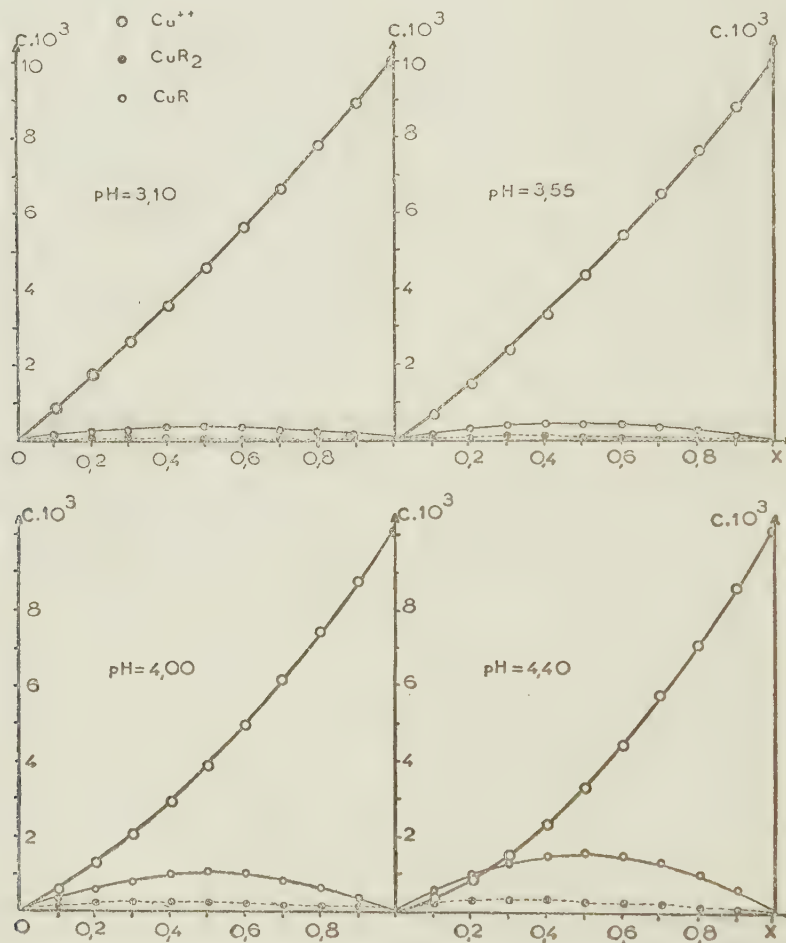


Fig. 13.

d'extinction moléculaire de ce complexe à partir des courbes expérimentales obtenues à ces pH.

Enfin, la concentration du complexe CuR étant maximum aux environs de $\text{pH} = 5,25$ nous avons calculé son coefficient d'extinction moléculaire à partir des courbes expérimentales obtenues à ce pH en retranchant l'absorption du Cu^{++} et celle du CuR_2 .

Les maxima d'absorption des complexes CuR_2 et CuR ont lieu respectivement pour $\lambda = 6200 \text{ \AA}$ et $7300 \text{ \AA}$ tandis que celui du cuivre se produit pour $8150 \text{ \AA}$.

La comparaison de ces résultats avec ceux d'autres auteurs s'avère assez difficile. Le seul qui ait donné des courbes d'absorption est Boorsook⁽⁸⁾. Notre

Cu_2R_5 , nous n'en tiendrons pas compte de ces résultats.

Par contre, Poddubnaya et Gavrilov⁽⁹⁾ admettent que le complexe existant en solution alcaline possède un maximum pour $\lambda = 6300 \text{ \AA}$. Ce résultat est assez concordant avec le nôtre.

C'est tout ce que nous possédons sur l' α -alanine. Par contre, Mlle Quintin trouve comme positions des maxima des complexes du glycolle respectivement $6200 \text{ \AA}$ et $7500 \text{ \AA}$.

Ceci confirme les résultats que nous avons obtenus, étant donné que la substitution d'un hydrogène du glycolle par un groupement méthyle pour obtenir l' α -alanine, ne doit pas avoir une grande influence sur les spectres d'absorption des composés homologues de ces deux amino-acides.

Enfin, nous sommes parvenus à une certaine vérification de nos courbes de la manière suivante. Il est possible de faire cristalliser à $\text{pH} > 9$ le deuxième complexe ce qui confirme qu'il n'est pas chargé.

Une microanalyse de ce composé a donné les résultats suivants :

utilisée pour les mesures à $\text{pH} = 7,95$ et nous avons mesuré sa densité optique. La courbe $\epsilon = f(\lambda)$ de ce composé est la courbe IV de la figure 12. La concordance avec la courbe III est excellente.

En ce qui concerne le complexe intermédiaire CuR nous avons déterminé sa courbe d'absorption en

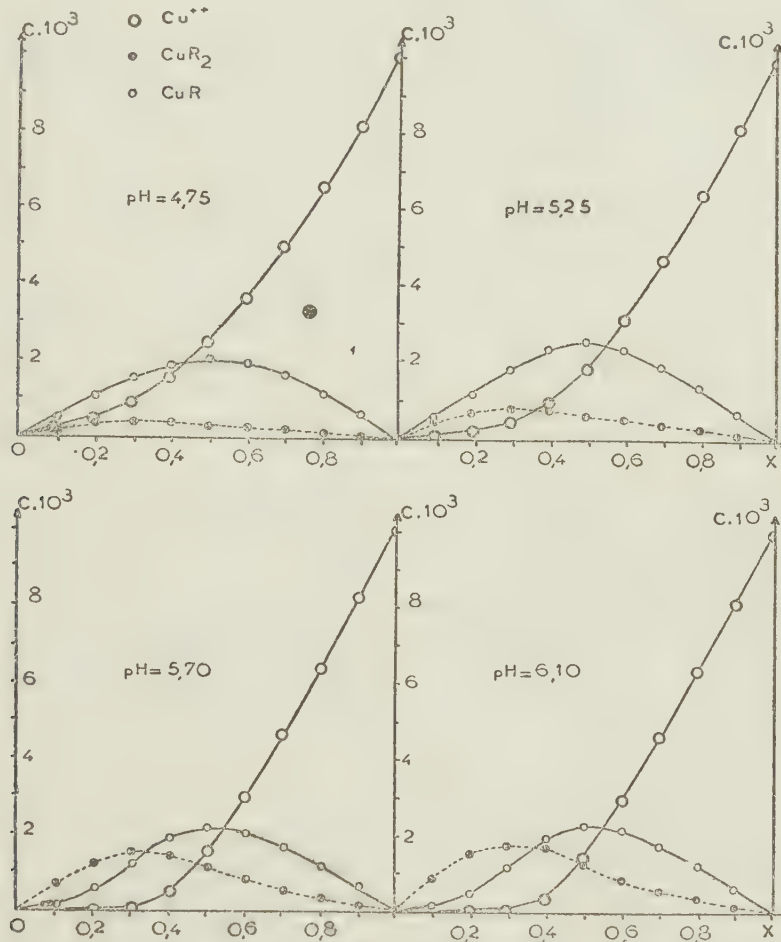


Fig. 14.

	Pourcentages obtenus par analyse du composé formé à $\text{pH} > 9$	Pourcentages théoriques en supposant que ce composé est le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COO})_2]$
H	5,05 %	5,01 %
C	30,08 %	30,06 %
Cu	26,53 %	26,51 %

Nous avons alors fait une solution aqueuse de ce complexe de même concentration que la solution

supposant qu'il n'existait pas d'autres composés colorés dans la solution que Cu^{++} , CuR et CuR_2 . Si cette hypothèse était inexacte nous devrions obtenir des courbes $\epsilon_1 = f(\lambda)$ qui varieraient suivant le pH. C'est pour vérifier cela que nous avons calculé ϵ_1 pour tous les pH étudiés. Il n'y a que pour les pH de 3,55 et 4,00 que nous obtenons des courbes légèrement différentes. Mais, en réalité, les écarts trouvés ne sont pas assez importants pour que l'on puisse affirmer qu'ils sont dus au fait que les divers complexes de même forme mais de charges différentes ne possèdent pas le même spectre d'absorption; ces écarts sont probablement dus à des erreurs sur les concentrations.

5. Calcul des constantes globales de dissociation.

Ayant déterminé pour chaque pH et pour chaque valeur de α les diverses concentrations des constituants des solutions, nous avons calculé les cons-

perimental peut laisser prévoir que les cinq complexes théoriquement possibles se forment effectivement.

L'examen approfondi des valeurs des constantes globales va d'ailleurs nous permettre de déceler si chacun des complexes CuR ou CuR_2 est ou non,

TABLEAU V

pH	k_1	pk_1 moyen	r	k_2	pk_2 moyen	r'
3,10	$6,11 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \pm 0,01$	0,34	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \pm 0,01$	0,36
3,55	$3,87 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \pm 0,02$		$6,27 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \pm 0,01$	
4,00	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \pm 0,03$	0,86	$3,07 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \pm 0,02$	0,62
4,40	$6,01 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \pm 0,03$	0,995	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \pm 0,06$	0,95
4,75	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \pm 0,01$	1,005	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \pm 0,05$	1,43
5,25	$8,49 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \pm 0,02$	0,99	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \pm 0,01$	1,5
5,70	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \pm 0,01$	1,02	$8,91 \cdot 10^{-7}$	$6,05 \pm 0,09$	2,00
6,10	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \pm 0,01$	1,02	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$6,86 \pm 0,09$	2,02

tantes globales de dissociation définies précédemment par les relations (17) et (18).

Les tableaux I à V résument l'ensemble des valeurs obtenues.

Nous avons représenté sur la figure 15 les variations des deux pk en fonction du pH. La courbe I

la somme de complexes de même type mais de charges différentes.

6. Mise en évidence de complexes de même forme mais de charges différentes. Détermination de leurs constantes de dissociation ainsi que de leurs zones d'existence.

a) Complexes Cu (α -alanine)

On peut montrer qu'il existe un ou plusieurs complexes de même formule mais de charges différentes de la façon suivante.

Les équilibres I et III correspondant aux deux complexes Cu (α -alanine) possibles peuvent être condensés en un seul :



avec

$$0 \leq r \leq 1.$$

Si nous lui appliquons la loi d'action des masses, nous obtenons :

$$(19) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^{\pm})}{(\text{CuR}^{(2-r)+})([\text{H}^{+}]^r)} = h_1.$$

En nous servant de la relation :

$$(20) \quad (\text{R}_{\text{libre}}) = (\text{R}^{\pm}) + (\text{R}^{+}) + (\text{R}^{-})$$

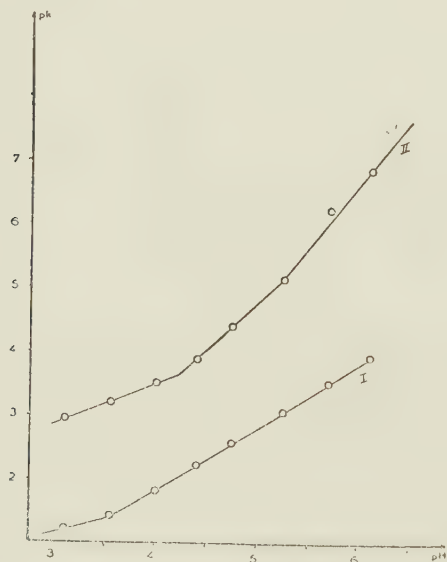


Fig. 15.

est formée de deux branches rectilignes avec un point anguleux très accentué pour $\text{pH} = 3,60$. La courbe II possède deux points anguleux. Ce simple fait expé-

et des expressions des constantes d'équilibre de l' α -alanine K'_A et K'_B nous pouvons établir que :

$$(R^{\pm}) = \frac{(R \text{ libre})}{(1 + K'_A/[H^+] + [H^+]/K'_B)}$$

Si nous reportons cette valeur de $(R^{\pm})$ dans l'équation (19) nous obtenons :

$$\frac{(Cu^{++})(R \text{ libre})}{(CuR^{(2-r)+})[H^+]^r \left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)} = k_1$$

Dans le cas d'un seul complexe

$$(CuR^{(2-r)+}) = (CuR \text{ total})$$

si bien qu'en introduisant la constante globale k_1 dans la relation précédente on obtient :

$$k_1 = h_1[H^+]^r \left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)$$

Connaissant les valeurs de k_1 à deux pH différents I et II on en déduit r :

$$(21) \quad r = \frac{(pk_1)_{II} - (pk_1)_I + \log \left(\frac{1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}}{1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}} \right)_{II}}{(pH)_{II} - (pH)_I}$$

Si en appliquant cette relation aux différents couples de valeurs de la constante globale k_1 , on trouve que r est constant cela voudra dire qu'il ne se forme qu'un complexe CuR : CuR^{++} si $r = 0$, CuR^+ si $r = 1$.

Si r au contraire, n'est pas constant en fonction du pH et varie régulièrement entre 0 et 1 c'est qu'il y a formation des deux complexes envisagés.

Les valeurs de r obtenues à partir des différentes expériences que nous avons faites sont données dans la quatrième colonne du tableau V. Les deux premières sont nettement inférieures à l'unité et il semble que cela provienne de la coexistence des deux complexes CuR^{++} et CuR^+ puisque sinon nous aurions soit $r = 0$, soit $r = 1$.

Les cinq valeurs suivantes de r sont très peu différentes de 1 et leur moyenne est :

$$r = 1,00_{\pm 0,01}$$

Ce qui indique, que à partir de $pH = 4,00$ seul le complexe CuR^+ subsiste. Nous allons essayer de vérifier cette hypothèse en utilisant une autre méthode

qui nous permettra, elle, de calculer les constantes de dissociation des deux complexes, s'ils existent. Les équilibres [I] et [III] montrent que seule la formation du complexe CuR^+ met en jeu un ion H^+ .

De ce fait, si le complexe CuR^{++} existe seul, la constante k_1 doit être indépendante du pH, tandis que ce sera le contraire si c'est le complexe CuR^+ qui se forme ou si les deux coexistent.

Admettons donc que c'est ce dernier cas qui se produit. A l'aide de l'égalité :

$$(22) \quad (CuR \text{ total}) = (CuR^+) + (CuR^{++}),$$

de l'équation (20), des constantes K'_A et K'_B de l'acide et, des relations donnant les constantes de dissociation k_1 , K_1 et K'_1 des complexes CuR , CuR^{++} , CuR^+ nous établissons l'expression suivante :

$$(23) \quad \frac{1}{k_1} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right]} + \frac{1}{K'_1} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K'_A} + \frac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]}$$

qui nous permet, connaissant les valeurs de k_1 , pour deux pH, de calculer K_1 et K'_1 . Puis à partir de celles-ci nous calculerons k_1 , pour tous les autres pH afin de vérifier la concordance avec les valeurs expérimentales.

Cela va nous permettre d'établir l'existence de ces deux complexes et de calculer leurs constantes de dissociation. Ceci n'est évidemment possible et n'a de sens que si l'on possède un certain nombre d'expériences permettant plusieurs recoupements.

Soulignons qu'il s'agit des constantes apparentes puisque nous ne pouvons pas, sauf dans quelques cas particuliers que nous étudierons ultérieurement, déterminer les constantes vraies.

Nous venons de voir qu'il était plausible de penser que, à partir de $pH = 4,00$ le complexe CuR^+ existait seul. Dans ce cas, la relation (23) se réduit à l'expression :

$$(24) \quad \frac{1}{k_1} = \frac{1}{K'_1} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K'_A} + \frac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]}$$

qui nous permet à partir d'une seule valeur de k_1 de déterminer K'_1 . C'est ce que nous avons fait à $pH = 4,40$ et nous avons obtenu :

$$K'_1 = 3,08 \cdot 10^{-8}$$

A l'aide de cette valeur et de l'équation (24)

nous recalculons k_1 pour tous les autres pH. Nous avons trouvé :

$$0 \leq r' \leq 2.$$

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
4,00	1,82	1,82
4,75	2,57	2,57
5,25	3,07	3,07
5,70	3,53	3,53
6,10	3,93	3,94

La concordance est excellente. Notons d'ailleurs que toutes les autres hypothèses que nous avons essayées conduisent à des écarts plus ou moins considérables entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, et doivent donc être rejetées.

Étudions maintenant ce qui se passe aux pH inférieurs à 4,0. Malheureusement, nous ne possédons que deux séries de mesures (pH = 3,10 et pH = 3,55). En outre, la concentration des complexes, très faible devant celle du cuivre libre, est connue avec une moins bonne approximation dans ce domaine de pH que pour les solutions moins acides. D'où une assez grande erreur sur les constantes calculées.

Néanmoins, il semble que ce soit en supposant la coexistence des deux formes CuR^+ et CuR^{++} que l'on rende le mieux compte des faits expérimentaux. Dans cette hypothèse, en prenant pour constante de dissociation de CuR^+ , la valeur déterminée ci-dessus la constante globale à pH = 3,55 permet de calculer pour le complexe CuR^{++} :

$$K_1 = 2,68 \cdot 10^{-1}$$

Un seul recouplement est possible : à pH = 3,10. La valeur calculée est $\text{pk}_1 = 1,01$ tandis que la valeur expérimentale est 1,21. L'accord doit être considéré comme satisfaisant, étant donné l'incertitude qui ne fait qu'augmenter vers les pH plus acides.

b) Complexes de forme $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$

Nous avons vu dans les généralités qu'il y a théoriquement trois complexes de forme $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ possibles. Un raisonnement identique à celui dont nous nous sommes servis pour les complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ permet d'établir entre deux constantes globales k_2 successives la relation suivante :

$$(25) \quad r' = \frac{(pk_2)_{II} - (pk_2)_I + 2 \log \frac{\left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)_{II}}{\left(1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right)_I}}{(pII)_{II} - (pII)_I}$$

Si en appliquant cette relation aux valeurs des constantes globales k_2 nous trouvons que r' est constant, cela voudra dire qu'il n'existe qu'un seul des trois complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ possibles

$$(r' = 0 : \text{CuR}_2^{++}; \quad r' = 1 : \text{CuR}_2^+; \quad r' = 2 : \text{CuR}_2).$$

Si au contraire r' varie en fonction du pH, il y a un mélange de complexes.

Les valeurs de r' obtenues à partir des différents couples de valeurs de k_2 sont données dans la septième colonne du tableau V. Elles varient régulièrement de 0 à 2 ce qui semble indiquer l'existence d'au moins deux des complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ et la seule existence à partir de pH = 5,5 environ du complexe CuR_2 non chargé.

Nous allons donc, après avoir établi pour les complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ une relation analogue à la relation (23), essayé de vérifier cette hypothèse et de calculer les constantes de dissociation de chacun des complexes mis en évidence.

Il n'y a qu'un cas où la constante k_2 sera indépendante du pH. C'est celui de la seule formation du complexe CuR_2^{++} puisque celle-ci ne fait intervenir aucun ion H^+ (voir l'équilibre [II]). Dans tous les autres cas (existence soit du CuR_2^+ , soit du CuR_2 , coexistence de deux ou trois des complexes du type 1-2...) elle en sera au contraire dépendante.

En raisonnant de la même manière que pour les complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et en utilisant les relations (13) et (20) ainsi que celles donnant les constantes apparentes de dissociation k_2 , K_2 , K'_2 , K''_2 des complexes CuR_2 global, CuR_2^{++} , CuR_2^+ non chargé et CuR_2^+ , nous établissons la relation suivante :

$$(26) \quad \frac{1}{k_2} = \frac{1}{K_2} \frac{1}{\left[1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right]^2} + \frac{1}{K'_2} \frac{1}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K'_A} + \frac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]^2} + \frac{1}{K''_2} \frac{1}{\left[1 + \frac{K'_A}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_B}\right] \left[1 + \frac{[H^+]}{K'_A} + \frac{[H^+]^2}{K'_A K'_B}\right]}$$

qui nous permet de calculer à partir de trois pH les constantes K_2 , K'_2 et K''_2 puis de vérifier la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de k_2 pour tous les autres pH, nous montrant ainsi l'existence ou la non existence de certains des complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$.

L'examen du tableau V nous montre que les valeurs de k_2 sont déterminées avec une précision

moindre que celle de k_1 . Ceci est dû en partie au fait que le terme (R libre), lequel n'est pas le résultat d'une mesure directe, intervient au carré dans le calcul de k_2 . De plus, pour cette constante, les moyennes portent en général, sur un moins grand nombre de déterminations, les valeurs incertaines ou trop divergentes étant éliminées.

L'examen des valeurs de r' (tableau V) ayant montré qu'il fallait envisager l'existence d'au moins deux des trois complexes Cu (α -alanine)₂ théoriquement possibles, nous avons fait toutes les hypothèses plausibles. La seule ayant donné des résultats convenables est celle de l'existence successive des trois complexes.

Tout d'abord à pH = 3,10 seul le complexe CuR_2^{++} existe et l'équation (26) (dans laquelle on fait $\frac{1}{K_2'} = 0$) nous permet de déterminer sa constante de dissociation K_2 .

Nous avons obtenu :

$$K_2 = 8,19 \cdot 10^{-4}.$$

A pH = 3,55 le complexe CuR_2^+ apparaît, CuR_2^{++} subsistant encore. Puis de pH = 4,00 à pH = 4,75 les trois complexes coexistent tandis que à partir de pH = 5,25 seul reste dans la solution le complexe CuR_2 . Sa constante de dissociation calculée à partir de l'expérience à pH = 6,10 est :

$$K_2 = 9,27 \cdot 10^{-15}.$$

Et enfin celle à pH = 4,40 nous permet d'obtenir la constante du complexe CuR_2^+ . On a :

$$K_2' = 1,30 \cdot 10^{-9}.$$

A l'aide de ces trois valeurs nous avons recalculé les constantes globales pour les autres pH et nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
3,55	3,20	3,20
4,00	3,49	3,51
4,75	4,39	4,40
5,25	5,20	5,15
5,70	6,06	6,05

La concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est donc excellente dans tous les cas et nous admettons par conséquent que l'hypothèse qui nous y a conduit est bien la bonne.

IV. — CONCLUSION

La méthode électrospectrophotométrique nous a permis d'établir que dans les solutions d' α -alanine et de cuivre, il existe deux types de complexes et deux seulement : Cu (α -alanine) et Cu (α -alanine)₂ et que le premier comporte deux formes : CuR^{++} , et CuR^+ tandis que le deuxième en compte trois : CuR_2^{++} , CuR_2^+ et CuR_2 .

Le tableau suivant donne les constantes de dissociation de ces différents complexes ainsi que leurs domaines d'existence et les numéros de leurs équilibres de formation (donnés pages 7 et 8).

Parmi ces cinq complexes, deux sont nettement prédominants, ce sont ceux formés à partir de l'ion négatif de l' α -alanine, c'est-à-dire CuR^+ et CuR_2 . Ce sont d'ailleurs les deux seuls qui soient des chélates, et aussi ceux qui ont de beaucoup les plus grandes constantes de stabilité.

Nous reviendrons, d'ailleurs, ultérieurement sur ces considérations de structure et de stabilité et nous donnerons le calcul des constantes vraies dans les cas où elles peuvent être déterminées.

Complexe	CuR^{++}	CuR^+	CuR_2^{++}	CuR_2^+	CuR_2
Equilibre	I	III	II	V	IV
Domaine d'existence	pH = 3 à pH = 4	pH = 3 à pH = 8	pH = 3 à pH = 4,75	pH = 3,50 à pH = 4,75	pH = 4,00 à pH = 12
Constante	$\text{pK}_1 = 0,57$	$\text{pK}_1' = 7,51$	$\text{pK}_2 = 3,09$	$\text{pK}_2'' = 8,89$	$\text{pK}_2' = 14,03$

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE L' α -ALANINE

Méthode conductimétrique et méthode de la fonction de formation.

Après avoir étudié les complexes cuivriques de l' α -alanine en utilisant une méthode dite « électrospectrophotométrique », il nous a paru intéressant de vérifier, en employant une autre technique les résultats trouvés. La méthode électrospectrophotométrique étant assez longue nous en avons cherché une autre permettant d'obtenir rapidement le nombre et la nature des complexes qui se forment dans les mélanges cuivre- α -alanine, de manière à pouvoir l'associer à la méthode de la fonction de formation que nous étudierons plus loin et qui elle, d'une manière également rapide permet d'obtenir les constantes de dissociation à condition bien entendu que nous sachions au préalable les complexes qui se forment.

C'est pourquoi nous avons pensé aux titrages conductimétriques et effectivement cette méthode nous a donné de très bons résultats.

I. — MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE.

La mesure des conductibilités étant suffisamment connue nous ne donnerons pas le principe de la méthode et nous nous contenterons de souligner quelques points importants.

Nous savons que pour qu'une réaction puisse donner lieu à un titrage conductimétrique il faut qu'elle s'accompagne d'une variation de conductibilité, soit que le nombre total des ions varie, soit que le nombre total des ions restant constant, des ions de mobilité donnée soient remplacés par des ions de mobilité nettement différente.

Dans les titrages conductimétriques du cuivre par les acides aminés et inversement, il y a variation du nombre des ions de la solution et de plus les ions complexes ont certainement des mobilités très différentes de celle des ions Cu^{++} présents dans la solution au départ. Il est donc très vraisemblable de penser que ces titrages permettront la mise en évidence des complexes et même leur séparation qualitative.

A. — Appareillage et Solutions.

Nous employons un montage de KOHLRAUSCH. La source de courant est un émetteur à lampes RACIA donnant les deux fréquences de 50 et 1 000 périodes par seconde. C'est d'ailleurs uniquement cette dernière qui nous a servi.

Le courant après passage à travers la cellule, étant trop faible pour obtenir une mesure précise, nous avons utilisé un amplificateur à trois étages, possédant un coefficient d'amplification pouvant aller jusqu'à 10 000 fois. Le pont à fil est un pont enroulé LEEDS et NORTHRUP de haute précision (pont de 10 mètres avec possibilité d'adjonction de deux résistances terminales, le transformant en un pont de 30 mètres). La boîte de résistances est une boîte A.O.I.P. à 6 décades de précision 0,1 %.

Toutes les connexions sont faites en fils blindés dont les gaines sont reliées à la terre. Nous n'avons par contre mis ni l'amplificateur, ni l'émetteur à la terre comme cela se fait quelquefois.

Enfin, nous savons que la température a une très grosse influence sur les conductibilités (si l'on veut

obtenir une précision de 0,1 % il faut contrôler la température à 0,05° près). C'est pourquoi nous avons utilisé un thermostat nous permettant de garder la température constante durant le titrage.

Comme il était intéressant de suivre les variations du pH au fur et à mesure de l'addition du réactif titrant, et qu'il était impossible de faire les deux mesures en même temps, nous les avons faites corrélativement dans deux vases distincts placés dans le même thermostat. La mesure du pH est effectuée à l'électrode de verre au moyen d'un pH-mètre RADIOMETER type 22.

Nous avons été forcés de proscrire l'agitation magnétique des solutions étant donné les perturbations, apportées dans les mesures des conductibilités par la présence d'un barreau aimanté au voisinage des deux électrodes de platine.

Les mesures sont faites de 10 en 10 mn de façon à ce que l'équilibre de température soit réalisé.

Les solutions utilisées (préparées à partir de produits soigneusement purifiés) sont : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — 0,1M et α -alanine — 0,2 M. Celles-ci sont amenées à des pH relativement bas ou élevés par addition de quelques gouttes de HNO_3 ou KOH convenablement choisis.

L'eau est bidistillée dans un appareil en quartz; sa conductivité est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ mho/cm.

B. — Corrections.

Pour obtenir des courbes uniquement représentatives des variations des conductibilités dues à la présence ou à la transformation des différents complexes au cours du titrage, nous avons dû effectuer un certain nombre de corrections (correction de dilution, correction pour les conductibilités des ions H^+ et OH^-).

C. — Résultats.

Nous avons fait six titrages conductimétriques du cuivre par l' α -alanine et réciproquement. Nous n'allons donner les résultats que de deux séries.

1. — Série A.

Nous avons titré par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — 0,1017 M le mélange suivant :

— 2 cm³ α -alanine 0,2 M (amenée préalablement à pH = 9,77 par KOH concentrée — 37,75 cm³ H_2O (bidistillée) — 0,25 cm³ KOH 0,98 M.

La cellule utilisée possédait une constante du vase égale à 0,740 cm⁻¹ et la température était de 25°.

La courbe représentative du titrage est donnée par la figure 16. Elle présente deux points anguleux. Le premier a lieu pour une addition de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

de 2 cm³ ce qui correspond bien au complexe $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ puisque la concentration de la solution d' α -alanine est deux fois plus grande que celle de la solution de cuivre.

Le deuxième point anguleux se produisant pour $n = 4$ cm³ correspond bien au complexe $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$.

De plus, le point d'équilibre du $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ se produit pour un pH = 6,88 ce qui est parfaitement conforme à ce que nous avons déjà trouvé au point de vue zone d'existence de ce complexe. La brisure très accentuée obtenue dans la courbe nous montre que les mobilités des deux complexes

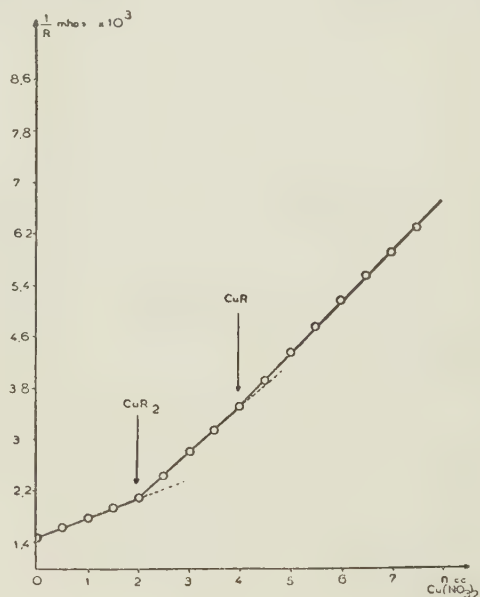


Fig. 16.

$\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ sont certainement assez différentes.

Au contraire, le point d'équivalence du $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ est relativement moins net. Ce deuxième point anguleux se produit pour un pH de 5,61 ce qui est très correct au point de vue domaine d'existence de ce complexe.

En conclusion, ce titrage conductimétrique met bien en évidence les deux complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ déjà caractérisés par électrospectrophotométrie.

Dans cette partie de notre travail, nous continuerons toujours à parler des deux complexes sans mentionner leurs charges puisqu'il est bien évident que nous ne pourrions pas distinguer par cette méthode plusieurs complexes de même forme mais de charges différentes puisque tous les complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ sont mis en évidence par un point anguleux se produisant pour 4 cm³ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Néanmoins nous pouvons faire une remarque

purement qualitative d'ailleurs, au sujet des complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ chargés. En effet, au début du titrage le pH étant égal à 10,31 presque toute l' α -alanine est à l'état d'ion négatif R^- . L'addition des premières gouttes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ produit certainement une complexion immédiate à l'état de complexe CuR_2 non chargé. Par conséquent la conductibilité devrait décroître puisque la quantité d'ions négatifs diminue et qu'ils sont remplacés par des ions non chargés. Or, nous trouvons expérimentalement que la courbe croît. Il est donc très plausible d'admettre que cette croissance est due à l'apparition en même temps que du complexe CuR_2 , des complexes CuR_2^+ d'abord, puis ensuite CuR_2^{2+} qui seraient responsables de l'inclinaison de cette partie de la courbe de titrage.

2. — Série B.

Nous avons titré par l' α -alanine 0,2 M (amenée à pH = 10,30) le mélange suivant : — 5 cm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1017 M — 34,9 cm³ H_2O bidistillée — 3 gouttes KOH 0,98 M.

La courbe (fig. 17) présente encore deux points

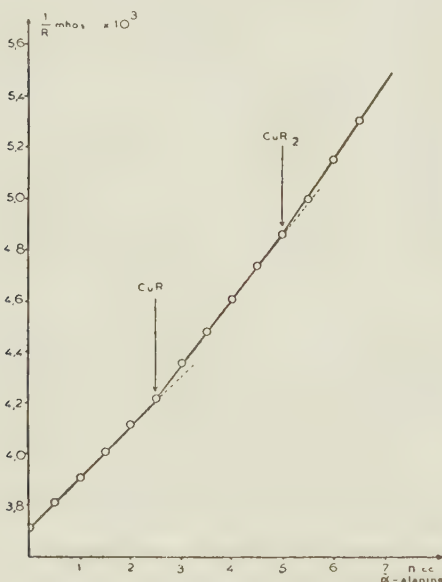


Fig. 17.

anguleux. Le premier qui a lieu pour une quantité ajoutée d' α -alanine de 2,5 cm³, correspond au composé $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$. Le deuxième correspondant à 5,1 cm³ d' α -alanine est le point d'équivalence du complexe $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$.

Nous mettons donc encore bien en évidence, par ce titrage effectué en sens inverse du précédent, les deux complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$.

3. — Autres séries.

Les quatre autres titrages effectués en faisant varier les quantités respectives des deux réactifs, conduisant à des résultats qui confirment ceux que nous venons d'établir, nous n'avons pas cru bon de les donner.

D. — Conclusions.

La méthode conductimétrique permet de mettre en évidence deux complexes : $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$; tous deux apparaissent nettement sur chaque courbe de titrage, que celui-ci soit effectué dans un sens ou dans l'autre.

La même technique avait déjà été utilisée par LI et DOODY (10) mais les résultats obtenus par ces auteurs sont moins complets et moins probants. En effet chacune de leurs courbes ne présente qu'un point anguleux, d'ailleurs peu net; le complexe formé (CuR ou CuR_2) dépendant du sens dans lequel est fait le titrage.

Pour que les points d'équivalence soient suffisamment marqués, il faut que la variation de conductibilité au cours du titrage soit aussi grande que possible. D'où la nécessité d'éviter tout excès d'ions étrangers en particulier d'ions OH^- . C'est pourquoi nous avons amené l'acide aminé à l'état de sel en le neutralisant par la quantité juste suffisante de potasse.

D'autre part, il est primordial que, au voisinage de chaque point d'équivalence la variation du pH ne soit pas trop rapide, de façon que la zone d'existence du complexe puisse être parcourue. D'où l'emploi de solutions de concentrations soigneusement choisies et amenées à des pH convenables.

Si l'on a soin de se placer dans certaines conditions, les titrages conductimétriques sont donc des moyens rapides de mettre en évidence qualitativement les différents complexes existant entre les métaux et les acides aminés.

Cette méthode est extrêmement utile, en association avec celle de la fonction de formation que nous allons étudier maintenant et qui permet de déterminer les constantes de dissociation des complexes ainsi caractérisés.

II. — MÉTHODE DE LA FONCTION DE FORMATION.

A. — Étude Théorique.

Cette méthode est une application de celle indiquée par J. BJERRUM (11) pour le calcul des constantes de dissociation de plusieurs complexes successifs. De

très nombreux auteurs ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ l'ont utilisée depuis et en particulier MALEY et MELLOR ⁽¹⁴⁾, ALBERT ⁽¹⁵⁾ et PERKINS ⁽¹⁶⁾ l'ont employée dans le cas des complexes des acides aminés.

Cependant la méthode de calcul de ces auteurs est à la fois peu claire et incomplète; de plus, ils n'envisagent que les seuls complexes formés à partir de l'ion négatif de l'acide-amino, car la méthode n'est en effet applicable qu'aux complexes de forme CuR_n à la condition expresse que, quand n croît d'une unité, la charge du complexe diminue également d'une unité. Or, nous avons montré l'existence de cinq complexes, deux du type 1 — 1 et trois du type 1 — 2.

C'est pourquoi nous avons été obligés de modifier la méthode de BJERRUM, pour tenir compte, d'une part du fait que l'agent complexant est, non pas une molécule simple, mais une molécule pouvant exister sous quatre formes différentes, d'autre part des complexes formés à partir de deux ions différents R^+ et R^- .

Nous allons donc, d'abord, envisager le cas simple des complexes successifs formés uniquement à partir de l'ion R^- , puis nous verrons ensuite comment la méthode peut être adaptée au cas de plusieurs complexes de même forme mais de charges différentes.

1. — Expression de la « fonction de formation » dans le cas de l'existence des complexes formés uniquement à partir de l'ion R^- .

L'expérience consiste à titrer par une base un mélange acide aminé-sel de cuivre et à mesurer le pH; le mélange ayant été préalablement amené à un pH assez bas par une addition convenable d'acide.

Nous posons :

C_0 = concentration initiale en Cu^{++} [sous forme de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$].

aC_0 = concentration initiale en H^+ (sous forme de HNO_3).

mC_0 = concentration initiale en acide aminé.

xC_0 = concentration en potasse ajoutée à un instant donné.

Bien que nous ayons mis précédemment en évidence, l'existence de cinq complexes CuR^{++} , CuR^+ , CuR_2^{+} , CuR_2 , CuR_2^- , le second et le dernier, formés à partir de l'ion R^- sont tellement prédominants que l'on peut, sans commettre une grande erreur, négliger les trois autres.

Dans ces conditions :

$$(27) \quad (\text{Cu}^{++} \text{ total}) = C_0 = (\text{Cu}^{++}) + (\text{CuR}^+) + (\text{CuR}_2)$$

$$(28) \quad (\text{R total}) = mC_0 = (\text{R}^\pm) + (\text{R}^+) + (\text{R}^-) + (\text{CuR}^+) + 2(\text{CuR}_2).$$

Nous pouvons écrire en outre la relation exprimant la neutralité électrique de la solution :

$$(29) \quad (\text{R}^+) + (\text{CuR}^+) + 2(\text{Cu}^{++}) + (\text{K}^+) + (\text{H}^+) = (\text{NO}_3^-) + (\text{R}^-) + (\text{OH}^-).$$

A ces équations nous devons adjoindre les deux relatives aux équilibres de dissociation de l'acide-amino.

$$(30) \quad (31) \quad \frac{(\text{R}^-)(\text{H}^+)}{(\text{R}^+)} = K'_A \quad \text{et} \quad \frac{(\text{R}^\pm)(\text{H}^+)}{(\text{R}^-)} = K'_B.$$

Le nombre moyen $\bar{n}$ de groupements complexants liés à un atome central a été appelé par J. BJERRUM « fonction de formation ». Il est égal ici à :

$$(32) \quad \bar{n} = \frac{(\text{CuR}^+) + 2(\text{CuR}_2)}{C_0}$$

et peut s'écrire aussi en tenant compte de la relation (28)

$$(33) \quad (m - \bar{n}) C_0 = (\text{R}^\pm) + (\text{R}^+) + (\text{R}^-).$$

Enfin en utilisant les diverses équations précédentes pour éliminer $(\text{R}^\pm)$, (R^+) et (R^-) on obtient une expression de la fonction de formation qui ne fait intervenir qu'une grandeur accessible à l'expérience : la concentration des ions H^+ puisque celle-ci peut être déduite de la mesure du pH si l'on confond les activités avec les concentrations.

Cette expression est la suivante :

$$(34) \quad \bar{n} = \frac{[xC_0 - aC_0 + (\text{H}^+) - (\text{OH}^-)]}{C_0 \left(1 + 2 \frac{(\text{H}^+)}{K'_B}\right)} \cdot \left[1 + \frac{K'_A}{(\text{H}^+)} + \frac{(\text{H}^+)}{K'_B}\right] - m \frac{\frac{K'_A}{(\text{H}^+)} - \frac{(\text{H}^+)}{K'_B}}{1 + 2 \frac{(\text{H}^+)}{K'_B}}$$

On peut donc en conclure qu'en titrant par la potasse un mélange Cu^{++} -acide aminé (ce dernier corps étant en excès au départ) et en calculant la fonction de formation au cours du titrage, nous déterminerons immédiatement le nombre maximum des complexes qui existent suivant que $\bar{n}$ variera de 0 à 1, de 0 à 2...

Il n'est pas possible, en effet, de savoir par cette méthode le nombre exact de complexes qui se forment puisque le fait que $\bar{n}$ varie de 0 à 2, par exemple, peut aussi bien signifier la formation des complexes CuR^+ et CuR_2 que celle de CuR_2 seul.

C'est pour cette raison qu'il nous a paru nécessaire de déterminer par la conductimétrie, avant tout emploi de cette méthode, le nombre et la nature des complexes qui existent dans le système.

Et de plus, tout ceci n'est valable qu'à la condition expresse qu'il n'existe que les complexes CuR^+ et CuR_2 ou tout au moins que s'il s'en forme d'autres, ceux-ci soient négligeables devant les premiers nommés.

Nous allons chercher maintenant à déterminer les constantes de dissociation des deux complexes.

2. — Détermination des constantes de dissociation.

La concentration totale de l'acide aminé libre est donnée par la relation (33) qui à l'aide des équations (30) et (31) permet d'atteindre (R^-) . On a en effet :

$$(35) \quad (R^-) = \frac{C_0(m - \bar{n})}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A K'_B}}$$

Pour chaque pH mesuré, $\bar{n}$ est connu (relation (34), donc (R^-) est calculable.

En posant :

$$p(R^-) = -\log(R^-)$$

on construit la courbe : $\bar{n} = f[p(R^-)]$ dite « courbe de formation », qui, ainsi que l'a montré BJERRUM permet d'obtenir les valeurs des constantes de dissociation des complexes successifs formés.

a) 1^{re} Méthode : Méthode par approximations successives.

L'équation (32) s'écrit en tenant compte de la relation (27)

$$(36) \quad \bar{n} = \frac{\frac{(CuR^+)}{(Cu^{++})} + 2 \frac{(CuR_2)}{(Cu^{++})}}{1 + \frac{(CuR^+)}{(Cu^{++})} + \frac{(CuR_2)}{(Cu^{++})}}$$

En remplaçant les rapports figurant dans cette relation, par leurs valeurs tirées des expressions des constantes de dissociation des deux complexes :

$$\frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} = K'_1 \quad \text{et} \quad \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)} = K'_2$$

nous obtenons :

$$(37) \quad \bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-) \frac{1}{K'_1} + (\bar{n} - 2)(R^-)^2 \frac{1}{K'_2} = 0.$$

Il est commode de faire apparaître la constante de formation du complexe CuR_2 à partir de CuR^+ c'est-à-dire :

$$(38) \quad \frac{(CuR^+)(R^-)}{(CuR_2)} = \rho'_2$$

qui est égale au rapport K'_2/K'_1 .

Si nous introduisons cette constante dans l'équation (37) il vient :

$$(39) \quad \bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-) \frac{1}{K'_1} + (\bar{n} - 2)(R^-)^2 \frac{1}{K'_1 \rho'_2} = 0.$$

On peut tirer $\frac{1}{K'_1}$ et $\frac{1}{\rho'_2}$ de cette équation et nous trouvons :

$$(40) \quad \frac{1}{K'_1} = \frac{1}{(R^-)} \cdot \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) + (2 - \bar{n})(R^-) \frac{1}{\rho'_2}}$$

$$(41) \quad \frac{1}{\rho'_2} = \frac{1}{(R^-)} \cdot \frac{(\bar{n} - 1) + \bar{n} K'_1 / (R^-)}{(2 - \bar{n})}$$

BJERRUM a montré que, dans le cas général on peut obtenir une valeur approchée de la constante d'équilibre du complexe CuR_n en supposant que pour $\bar{n} = n - 1/2$ on a des quantités à peu près égales de CuR_{n-1} et CuR_n , ce qui conduit, pour nos deux complexes, aux expressions suivantes :

$$(42) \quad \frac{1}{K'_1} = \frac{1}{(R^-)^{\bar{n}=1/2}} \cdot \frac{1}{\left[1 + 3 \frac{(R^-)^{\bar{n}=1/2}}{\rho'_2}\right]}$$

$$(43) \quad \frac{1}{\rho'_2} = \frac{1}{(R^-)^{\bar{n}=3/2}} \cdot \left[1 + 3 \frac{K'_1}{(R^-)^{\bar{n}=3/2}}\right]$$

c'est-à-dire que, approximativement on a :

$$pK'_1 = p(R^-)^{\bar{n}=1/2} \quad \text{et} \quad p\rho'_2 = p(R^-)^{\bar{n}=3/2}.$$

Les équations (40) et (41) peuvent alors être résolues par approximations successives. Dans beaucoup de cas, d'ailleurs, la série est assez vite convergente.

b) 2^e Méthode : Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.

Nous pouvons écrire en chaque point de la courbe de formation l'équation (37) et à l'aide d'un système de deux équations analogues nous obtiendrons aisément les constantes K'_1 et K'_2 .

c) 3^e Méthode : Méthode de la pente de la tangente au point milieu de la courbe de formation.

C'est la méthode la plus simple et la plus rapide lorsque nous n'avons à faire qu'à un système de deux complexes ce qui est notre cas.

Désignons par ρ la moyenne géométrique des deux constantes successives K'_1 et ρ'_2 et par $4x^2$ leur rapport

Les deux constantes successives s'expriment en fonction de ces deux variables par :

$$(44) \quad (45) \quad K'_1 = 2x\rho \quad \text{et} \quad \rho'_2 = \frac{\rho}{2x}.$$

L'expression (39) de la fonction de formation devient par suite :

$$(46) \quad \bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-) \frac{1}{2x\rho} + (\bar{n} - 2)(R^-)^2 \frac{1}{\rho^2} = 0.$$

Par conséquent ρ est donné directement par l'abscisse du point de la courbe de formation pour lequel $\bar{n} = 1$. En effet l'équation (46) devient dans ces conditions :

$$(47) \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{(R^-)_{\bar{n}=1}}.$$

Mais, puisque par définition $\rho^2 = K'_1 \cdot \rho'_2$, on a $\rho^2 = K'_2$ et par suite :

$$(48) \quad \frac{1}{K'_2} = \frac{1}{(R^-)_{\bar{n}=1}^2} \quad \text{c.à.d.} \quad pK'_2 = 2p(R^-)_{\bar{n}=1}.$$

D'autre part, x peut être calculé à partir de la pente δ de la tangente en ce point milieu de la courbe de formation, puisque la différentiation logarithmique de l'équation (46) pour $\bar{n} = 1$ donne :

$$(49) \quad \frac{d\bar{n}}{d \log (R^-)_{\bar{n}=1}} = -0,4343 \frac{d\bar{n}}{d[p(R^-)_{\bar{n}=1}]} \\ = -0,4343 \delta = \Delta = \frac{4x}{4x+1}.$$

Par conséquent, l'abscisse du point milieu de la courbe de formation et la pente de la tangente en ce point permettent de calculer K'_1 et K'_2 .

Notons avant de passer à l'étude du cas général qu'on pourrait d'une manière analogue définir une fonction de formation en envisageant les seuls complexes formés à partir de l'ion dipolaire $R^\pm$, mais, pour la calculer il faudrait négliger les complexes CuR^+ et CuR_2 qui sont cependant prépondérants.

C'est pourquoi nous avons cherché à résoudre directement le problème de la coexistence de cinq complexes.

de trois complexes CuR^{++} , CuR_2^{++} et $CuR_2^\pm$, formés les deux premiers à partir de l'ion dipolaire et le dernier à la fois à partir de $R^\pm$ et de R^- .

La méthode de la fonction de formation ne peut s'appliquer telle qu'elle vient d'être exposée au cas de la coexistence de ces cinq complexes. Nous allons montrer cependant que certains artifices de calcul permettent de s'en servir.

Nous utiliserons les mêmes notations que dans le paragraphe 1, à l'exception d'une que nous nous excusons d'être contraints de changer pour la commodité de l'écriture et la logique des choses. *Nous appellerons en effet dans ce cas respectivement $\bar{n}$ et $\bar{n}'$ les expressions de la fonction de formation suivant que l'on envisage les cinq complexes possibles ou bien seulement les deux formés à partir de l'ion R^- .*

Les équations (27) (28) et (29) deviennent dans le cas des cinq complexes :

$$(50) \quad (Cu^{++} \text{ total}) = C_0 = (Cu^{++}) + (CuR^{++}) \\ + (CuR^+) + (CuR_2^{++}) + (CuR_2^\pm) + (CuR_2)$$

$$(51) \quad (R \text{ total}) = mC_0 = (R^\pm) + (R^+) + (R^-) + (CuR^{++}) \\ + (CuR^+) + 2(CuR_2^{++}) + 2(CuR_2^\pm) + 2(CuR_2)$$

$$(52) \quad (R^+) + (CuR^+) + 2(CuR^{++}) + (CuR_2^\pm) \\ + 2(CuR_2^{++}) + 2(Cu^{++}) + (H^+) + xC_0 \\ = aC_0 + 2C_0 + (OH^-) + (R^-)$$

auxquelles on doit adjoindre comme précédemment les équations (30) et (31) d'équilibre de dissociation de l'acide.

Nous appellerons encore fonction de formation le nombre moyen de groupements complexants liés à un atome de cuivre, bien que ces groupements soient de deux sortes distinctes.

Son expression est :

$$(53) \quad \bar{n} = \frac{(CuR^{++}) + (CuR^+) + 2(CuR_2^{++}) + 2(CuR_2^\pm) + 2(CuR_2)}{C_0}.$$

Des équations précédentes on tire :

$$(54) \quad (R^\pm) = \frac{1}{\frac{K'_A}{(H^+)} - \frac{(H^+)}{K'_B}} [xC_0 - aC_0 + (H^+) - (OH^-) - \bar{n}C_0 + (CuR^{++}) + (CuR_2^\pm) + 2(CuR_2^{++})]$$

et enfin :

$$(55) \quad \bar{n} = \frac{xC_0 - aC_0 + (H^+) - (OH^-) + (CuR^{++}) + (CuR_2^\pm) + 2(CuR_2^{++})}{C_0 \left(1 + 2 \frac{(H^+)}{K'_B}\right)} \left[1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}\right] - m \frac{\frac{K'_A}{(H^+)} - \frac{(H^+)}{K'_B}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K'_B}}.$$

3. — *Expression de la « fonction de formation » dans le cas de la coexistence de complexes formés à partir de deux groupements complexants différents $R^\pm$ et R^- .*

Bien que les complexes CuR^+ et CuR_2 formés tous deux à partir du seul groupement R^- prédominent, les mesures électrospectrophotométriques nous ont conduit à admettre, en outre, l'existence

Nous obtenons ainsi une expression de la fonction de formation renfermant les concentrations de trois des complexes envisagés, qui sont d'ailleurs ceux non formés à partir de l'ion négatif de l'acide. Cette expression n'est donc pas directement calculable.

Cependant nous allons voir une méthode qui nous a permis d'obtenir une solution.

4. — Détermination des constantes de dissociation dans le cas le plus général.

Si l'on ne considère que les complexes CuR^+ et CuR_2 (qui sont prépondérants) nous avons vu que l'on obtenait une expression de la fonction de formation entièrement calculable (nous la baptisons $\bar{n}'$ dans ce cas là), d'où la possibilité de déterminer leurs constantes de dissociation, tout au moins en première approximation puisque nous supposons, de ce fait, les trois autres en quantités négligeables.

Cette expression est, nous le rappelons, donnée par l'équation (34).

Si l'on retranche cette équation (34) de l'équation (55) il vient :

$$(56) \quad \bar{n} - \bar{n}' = [(\text{CuR}^{++}) + (\text{CuR}^+) + 2(\text{CuR}_2^{++})] \frac{1 + \frac{K_A'}{(H^+)} + \frac{(II^+)}{K_B'}}{C_0 \left[1 + 2 \frac{(II^+)}{K_B'} \right]}$$

En remplaçant C_0 par sa valeur [Equation (50)] on obtient :

$$(57) \quad \bar{n} - \bar{n}' = \frac{(\text{CuR}^{++}) + (\text{CuR}_2^{++}) + 2(\text{CuR}_2^{++})}{(\text{Cu}^{++}) + (\text{CuR}^{++}) + (\text{CuR}^+) + (\text{CuR}_2^{++}) + (\text{CuR}_2^{++}) + (\text{CuR}_2^{++}) + (\text{CuR}_2)} \cdot \frac{1 + \frac{K_A'}{(H^+)} + \frac{(II^+)}{K_B'}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'}}$$

En utilisant les relations (30) et (31) on peut exprimer les constantes de dissociation des cinq complexes en fonction du seul ion R^- . On a :

$$(58) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)}{(\text{CuR}^+)} = K_1'$$

$$(59) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^+)}{(\text{CuR}^{++})} = \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)(H^+)}{(\text{CuR}^{++})} = K_1$$

$$(60) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)^2}{(\text{CuR}_2)} = K_2'$$

$$(61) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^+)^2}{(\text{CuR}_2^{++})} = \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)^2 \frac{(H^+)^2}{K_A'^2}}{(\text{CuR}_2^{++})} = K_2$$

$$(62) \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^+)(\text{R}^-)}{(\text{CuR}_2^+)} = \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)^2 \frac{(H^+)}{K_A'}}{(\text{CuR}_2^+)} = K_2''$$

Si l'on porte dans la relation (57) l'expression de $\bar{n}$ donnée par la relation (53) (en remplaçant C_0 par sa valeur) on obtient après arrangement :

$$\bar{n}' = \frac{(\text{CuR}^+) + 2(\text{CuR}_2) + [(\text{CuR}^{++}) + 2(\text{CuR}_2^{++})] \frac{(II^+) - \frac{K_A'}{(H^+)}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'}} + (\text{CuR}_2^+) \frac{1 + 3 \frac{(H^+) - \frac{K_A'}{(H^+)}}{K_B'} \frac{(H^+)}{K_A'}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'}}}{(\text{Cu}^{++}) + (\text{CuR}^{++}) + (\text{CuR}^+) + (\text{CuR}_2^{++}) + (\text{CuR}_2^+) + (\text{CuR}_2)}$$

En remplaçant les termes tels que $(\text{CuR}^+)/(\text{Cu}^{++})$ par leurs expressions tirées des relations (58) à (62)

on obtient finalement :

$$(63) \quad \bar{n}' + (n' - 1) \frac{(R^-)}{K_1'} + (\bar{n}' - 2) \frac{(R^-)^2}{K_2'} + \left[\bar{n}' - \frac{(II^+) - \frac{K_A'}{(H^+)}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'}} \right] \frac{(H^+)}{K_A'} \cdot \frac{(R^-)}{K_1} + \left[n' - 2 \frac{(II^+) - \frac{K_A'}{(H^+)}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'}} \right] \frac{(H^+)^2}{K_A'^2} \frac{(R^-)^2}{K_2} + \left[n' - \frac{1 + 3 \frac{(H^+) - \frac{K_A'}{(H^+)}}{K_B'}}{1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'}} \right] \frac{(H^+)}{K_A'} \cdot \frac{(R^-)^2}{K} = 0.$$

Pour un pH donné nous pouvons calculer

$\bar{n}'$ puisque son expression (34) ne fait intervenir que des grandeurs accessibles expérimentalement.

A partir de $\bar{n}'$ nous pouvons déterminer une valeur approchée $(R^-)'$ de la concentration en ions négatifs en nous servant de la relation établie dans le cas de deux complexes :

$$(64) \quad (R^-)' = \frac{C_0(m - \bar{n}')}{1 + \frac{(H^+)}{K_A'} + \frac{(H^+)^2}{K_A' \cdot K_B'}}$$

Mais la valeur vraie de (R^-) est :

$$(65) \quad (R^-) = \frac{C_0(m - \bar{n})}{1 + \frac{(H^+)}{K_A'} + \frac{(H^+)^2}{K_A' \cdot K_B'}}$$

En utilisant l'équation (57) on aboutit à l'expression suivante de (R^-) :

$$(66) \quad (R^-) = (R^-)' - [(\text{CuR}^+) + (\text{CuR}_2^+) + 2(\text{CuR}_2^{++})] \frac{1 + \frac{K_A'}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K_B'}}{\left[1 + \frac{(H^+)}{K_A'} + \frac{(H^+)^2}{K_A' K_B'} \right] \left[1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'} \right]}$$

qui peut également par un certain nombre de calculs se mettre sous la forme :

$$(67) \quad (R^-) = (R^-)' - C_0 \frac{\frac{(R^-)}{K_1} \cdot \frac{(H^+)}{K_A'} + \frac{(R^-)^2}{K_2'} \cdot \frac{(H^+)^2}{K_A'^2} + 2 \frac{(R^-)^2 (H^+)^2}{K_2' (K_A')^2}}{1 + \frac{(R^-)}{K_1} \frac{(H^+)}{K_A'} + \frac{(R^-)}{K_1'} + \frac{(R^-)^2 (H^+)^2}{K_2' (K_A')^2} + \frac{(R^-)^2 (H^+)}{K_2' K_A'} + \frac{(R^-)^2}{K_2'}} \cdot \frac{1 + \frac{K_A'}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K_B'}}{\left[1 + 2 \frac{(H^+)}{K_B'} \right] \left[1 + \frac{(H^+)}{K_A'} + \frac{(H^+)^2}{K_A' K_B'} \right]}$$

L'équation (66) nous montre que la différence $(R^-)' - (R^-)$ est certainement très petite car, d'une part, les concentrations (CuR^{++}) , (CuR_2^+) et (CuR_2^{++}) sont faibles et que d'autre part, au contraire, le dénominateur de la fraction de droite est très grand.

De ce fait, en première approximation, nous prendrons $(R^-) = (R^-)'$. Nous connaissons donc tous les termes de l'équation (63) à l'exception des cinq constantes K_1 , K_1' ...

Donc à partir de cinq couples de valeurs $\bar{n}'$ et $(R^-) = (R^-)'$ de la courbe de formation $\bar{n}' = f[p(R^-)]$ nous pouvons calculer les valeurs de ces constantes. Celles-ci ne seront qu'approchées, mais en nous en servant, nous pourrions en utilisant l'équation (67) déterminer des valeurs de (R^-) qui seront meilleures que celles $(R^-)'$ que nous avions employées pour commencer. A l'aide de ces nouvelles valeurs de (R^-) nous recalculerons K_1 , K_2 ... et en recommençant un certain nombre de fois l'ensemble de ce calcul par approximations successives nous arriverons aux valeurs exactes des constantes.

Comme on le voit, les constantes des cinq complexes théoriquement possibles peuvent être déterminées.

B. — Étude Expérimentale.

La méthode expérimentale est des plus simples. Elle consiste essentiellement en des mesures de pH au cours de titrages par la potasse de mélanges $Cu(NO_3)_2$ et d' α -alanine de concentrations convenables, amenés à un pH suffisamment bas par addition d'acide nitrique.

Il est évidemment primordial, d'une part que les burettes soient parfaitement calibrées, d'autre part, de mesurer le pH par une méthode précise. Malheureusement, ni l'électrode à hydrogène (présence d'ions Cu^{++}), ni l'électrode à quinhydrone ($pH > 7$) ne peuvent être utilisées; on doit donc s'en tenir à l'électrode de verre, mais le pH-mètre doit donner le centième d'unité de pH. Nous avons employé soit un pH-mètre RADIOMETER type 3, soit un pH-mètre PHILIPS.

C. — Résultats.

Nous avons effectué sept titrages des mélanges α -alanine — $Cu(NO_3)_2$ — HNO_3 par la potasse, en

faisant varier, d'un titrage à l'autre, les quantités relatives des trois constituants des mélanges.

1. — Résultats obtenus en faisant l'hypothèse de la seule existence des complexes formés à partir de l'ion R^- .

Nous ne pouvons évidemment pas donner les tableaux des calculs effectués pour les sept titrages. Nous allons simplement à titre indicatif en donner un, celui de la série αC . (Tableau VI.)

TABLEAU VI

$$\begin{aligned} (Cu \text{ total}) = C_0 &= \frac{2}{60 + n} & HNO_3 &= \frac{5}{60 + n} & T &= 21^\circ \pm 0,5 \\ (R \text{ total}) = mC_0 &= \frac{6}{60 + n} & KOH &= \frac{n}{60 + n} & \mu_M &= 0,375 M \end{aligned}$$

initial
ajouté

ajoutée

$n \text{ cm}^3$ KOH ajoutée	pH	$\bar{n}$	$(R \text{ libre}) \times 10^{-2}$	$p(R^-)$
0	1,90	0,042	9,85	9,36
0,25	1,94	0,065	9,74	9,30
0,50	1,99	0,082	9,64	9,23
0,75	2,03	0,100	9,54	9,15
1	2,08	0,119	9,44	9,08
1,25	2,12	0,145	9,32	9,02
1,50	2,17	0,160	9,23	8,95
1,75	2,22	0,181	9,13	8,88
2	2,27	0,198	9,04	8,81
2,25	2,31	0,222	8,92	8,74
2,50	2,36	0,241	8,82	8,67
2,75	2,42	0,256	8,74	8,60
3	2,47	0,274	8,65	8,52
3,25	2,52	0,301	8,53	8,46
3,50	2,57	0,331	8,40	8,39
3,75	2,62	0,365	8,26	8,33
4	2,68	0,391	8,15	8,26
4,25	2,74	0,423	8,02	8,19
4,50	2,80	0,460	7,87	8,12
4,75	2,86	0,503	7,71	8,05
5	2,93	0,544	7,55	7,98
5,25	3,00	0,593	7,37	7,91
5,50	3,08	0,643	7,19	7,82
5,75	3,16	0,702	6,96	7,74
6	3,25	0,766	6,77	7,66
6,25	3,35	0,834	6,53	7,56
6,50	3,47	0,907	6,29	7,45
6,75	3,59	0,992	6,01	7,34
7	3,73	1,082	5,72	7,22
7,25	3,88	1,181	5,41	7,08
7,50	4,06	1,285	5,08	6,93
7,75	4,24	1,397	4,73	6,78
8	4,43	1,513	4,37	6,62
8,25	4,65	1,633	4,00	6,44
8,50	4,89	1,754	3,63	6,24
8,75	5,21	1,877	3,26	5,96
9	5,78	2,000	2,89	5,44
9,25	8,64	2,046	2,75	2,64
9,50	9,24	1,981		

La courbe $\bar{n} = f[p(R^-)]$ relative à cette expérience est représentée sur la figure 18. L'examen de cette

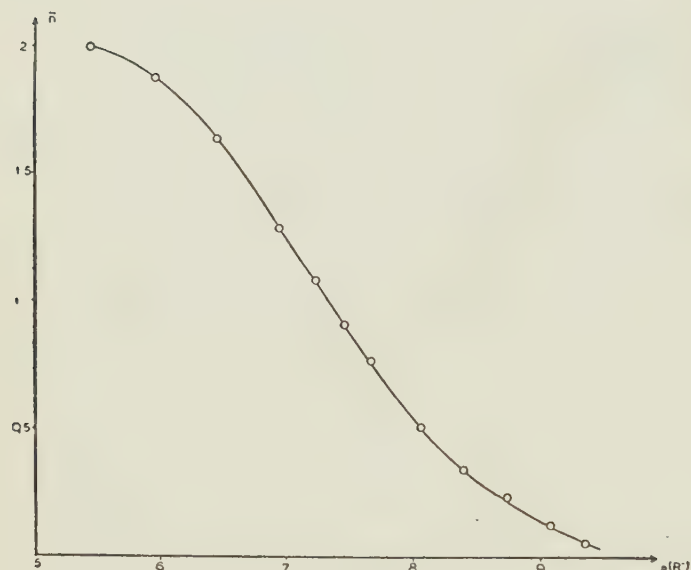


Fig. 18.

courbe et du tableau VI nous montre que $\bar{n}$ croît de 0 à 2, ce qui nous confirme l'existence du complexe CuR_2 , et dénie celle d'un complexe d'ordre supérieur.



Fig. 19.

Ce fait est confirmé par l'examen de la figure 19 représentative des variations du pH en fonction de la quantité de potasse ajoutée; la courbe présente, en effet, une inflexion très nette pour $\text{pH} = 10,5$

environ, fait qui prouve qu'au delà de ce pH nous titrons un excès d' α -alanine.

L'examen de la courbe de formation nous permet d'assurer l'existence du complexe CuR_2 mais en raison de la remarque faite ci-dessus nous ne pouvons pas affirmer celle du complexe CuR . Cependant puisque les titrages conductimétriques nous ont prouvé son existence nous allons chercher maintenant à déterminer les constantes d'équilibre des deux complexes.

Détermination des constantes de dissociation.

a) Méthode utilisant les points $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ de la courbe de formation.

Nous avons vu ci-dessus que les abscisses des points $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ de la courbe de formation permettaient d'obtenir des valeurs approchées des constantes de dissociation.

Le tableau VII donne ces valeurs pour les sept titrages effectués.

L'examen de ce tableau nous montre immédiatement que si nous n'obtenons aucune valeur pour pK'_2 dans la série αG , cela tient au fait que dans cette série nous avons autant de Cu^{++} que d' α -alanine ce qui dénie la formation possible du complexe CuR_2 , mais, par contre, nous prouve celle du CuR^+ . Nous obtenons comme valeurs moyennes :

$$\text{pK}'_1 = 8,06 \pm 0,05 \quad \text{et} \quad \text{pK}'_2 = 14,70 \pm 0,05.$$

Ces deux valeurs semblent bonnes mais néanmoins, nous allons les recouper en utilisant les deux autres méthodes indiquées dans la partie théorique.

b) Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.

L'équation de la courbe de formation étant donnée par la relation (37) à partir de deux points de cette courbe, nous pouvons déterminer K'_1 et K'_2 . C'est ce que nous avons fait en prenant plusieurs couples de points de la courbe αC afin d'obtenir de nombreuses valeurs dont nous pourrions faire la moyenne.

Le tableau VIII donne les 14 valeurs des pK'_1 et pK'_2 trouvées.

L'examen de ces valeurs nous montre que les unes sont très concordantes, les autres moins, certaines même sont négatives.

Mais les valeurs qui semblent être divergentes sont celles calculées à partir des points de la courbe de formation situés aux extrémités. Nous avons d'ailleurs vérifié à partir de l'équation (37) qu'il était normal d'obtenir des valeurs croissantes, décroissantes ou même négatives lorsque les valeurs de $\bar{n}$ choisies étaient faibles ou au contraire proches de 2.

C'est pourquoi dans le calcul de pK'_1 et pK'_2 , nous avons éliminé les premières ou les dernières valeurs qui nous ont semblé par trop divergentes.

Avec ces restrictions, la moyenne pour ces deux constantes est :

$$\begin{aligned} pK'_1 &= 8,03 \pm 0,06 \quad \text{sur dix valeurs} \\ pK'_2 &= 14,68 \pm 0,03 \quad \text{sur huit valeurs.} \end{aligned}$$

En utilisant ces valeurs et les équations (48) d'une part et (44), (47) et (49) d'autre part, on obtient :

$$pK'_1 = 8,01 \quad \text{et} \quad pK'_2 = 14,66.$$

De l'ensemble des résultats précédents, nous pouvons conclure que l'étude des courbes de formation

TABLEAU VII

Série	Composition	pK'_1	pK'_2
$\alpha C \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-30 cm ³ α -alanine 0,2 M 10 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,04	14,67
$\alpha D \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-40 cm ³ α -alanine 0,2 M 5 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,08	14,72
$\alpha E \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-40 cm ³ α -alanine 0,2 M 10 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,10	14,71
$\alpha F \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-20 cm ³ α -alanine 0,2 M 10 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,16	14,84
$\alpha G \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-10 cm ³ α -alanine 0,2 M 5 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,05	
$\alpha H \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-20 cm ³ α -alanine 0,2 M 0 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	7,98	14,60
$\alpha I \dots$	20 cm ³ Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M-20 cm ³ α -alanine 0,2 M 10 cm ³ HNO ₃ 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,00	14,67

La concordance avec la première méthode est très bonne.

c) *Méthode de la pente de la tangente au point milieu de la courbe de formation.*

La courbe αC de la figure 18 nous permet de calculer aussitôt que pour $\bar{n} = 1$ on a :

$$p(R^-) = 7,33 \quad \text{et} \quad \frac{d\bar{n}}{d[p(R^-)_{\bar{n}=1}]} = -0,685.$$

confirme l'existence des complexes CuR^+ et CuR_2 et exclue celle de complexes d'ordre supérieur. En outre, les constantes d'équilibre des complexes CuR^+ et CuR_2 calculées par trois méthodes sont parfaitement concordantes.

A première vue, ces valeurs paraissent différentes de celles obtenues précédemment par électrospectrophotométrie ($pK'_1 = 7,51$ et $pK'_2 = 14,03$). Mais il faut remarquer que les forces ioniques sont très différentes dans les deux cas. Nous verrons par la

TABLEAU VIII

	$\bar{n} = 0,15$ $\bar{n} = 0,53$	$\bar{n} = 0,15$ $\bar{n} = 1,1$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,6$	$\bar{n} = 0,25$ $\bar{n} = 0,8$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,9$	$\bar{n} = 0,29$ $\bar{n} = 1,59$	$\bar{n} = 0,4$ $\bar{n} = 1,4$	$\bar{n} = 0,5$ $\bar{n} = 1,5$
pK'_1	8,24	8,23	8,10	8,15	8,08	8,09	8,02	7,99
pK'_2	valeur négative	valeur négative	valeur négative	14,17	14,59	14,78	14,69	14,68
	$\bar{n} = 0,53$ $\bar{n} = 1,24$	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,1$	$\bar{n} = 0,9$ $\bar{n} = 1,6$	$\bar{n} = 0,88$ $\bar{n} = 1,86$	$\bar{n} = 1,1$ $\bar{n} = 1,9$	$\bar{n} = 1,24$ $\bar{n} = 1,86$		
pK'_1	7,98	7,97	7,97	7,91	7,76	7,70		
pK'_2	14,67	14,67	14,67	14,70	14,61	14,51		

suite que ces écarts disparaissent lorsque l'on tient compte des coefficients d'activité, c'est-à-dire lorsqu'on cherche à atteindre les constantes vraies.

2. — Résultats obtenus en faisant l'hypothèse des cinq complexes théoriquement possibles.

Il est vraisemblable que si les complexes CuR^+ et CuR_2 n'étaient pas largement prépondérants, le fait de ne considérer qu'eux dans l'étude précédente, nous aurait certainement conduit à des valeurs de pK'_1 et pK'_2 beaucoup plus différentes de celles obtenues par électrospectrophotométrie.

Par conséquent, la méthode que nous avons établie dans le cas de cinq complexes devrait donner de bons résultats puisqu'elle suppose que les deux complexes formés à partir de l'ion R^- prédominent ce qui est nécessaire pour que nous puissions prendre en première approximation : $(\text{R}^-) = (\text{R}')^-$.

A partir des cinq points :

$$\bar{n}'=0,301 \quad \bar{n}'=0,544 \quad \bar{n}'=0,765 \quad \bar{n}'=1,082 \quad \bar{n}'=1,513$$

de la courbe de la figure 18 et de l'expression (63) trois approximations successives suffisent pour atteindre les constantes :

$$\text{pK}'_1=8,21 \quad \text{pK}'_2=14,93 \quad \text{pK}_1=1,37 \quad \text{pK}_2<0 \quad \text{pK}''_2=8,22.$$

Ainsi que nous devions nous y attendre, nous observons tout d'abord que les pK'_1 et pK'_2 sont légèrement différents de ceux obtenus en ne supposant que la seule existence des complexes CuR^+ et CuR_2 (8,03 et 14,67). Nous trouvons comme constante de dissociation du complexe CuR_2^+ $\text{pK}''_2 = 8,22$ alors que par électrospectrophotométrie nous avons obtenu 8,89. Etant donné les différences de force ionique entre ces deux séries de mesures nous admettrons que ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

Pour ce qui est des constantes relatives aux complexes formés à partir de l'ion dipolaire il est plus difficile de conclure.

Par électrospectrophotométrie, nous avons montré que ces deux complexes existent réellement et nous avons trouvé comme constantes d'équilibre respectivement : $\text{pK}_1 = 0,57$ et $\text{pK}_2 = 3,09$ en faisant certaines réserves sur la valeur de pK_1 . La méthode utilisée maintenant nous donne $\text{pK}_1 = 1,37$. La concordance n'est pas excellente, mais d'une part, les forces ioniques sont très différentes et d'autre part, la valeur obtenue par électrospectrophotométrie est légèrement incertaine. Nous pouvons donc admettre que dans ce cas encore, il y a à peu près concordance.

Mais, par contre, il faut élucider le cas du complexe CuR_2^{++} ; celui-ci avait été mis en évidence par électrospectrophotométrie et maintenant nous trouvons

une valeur négative pour sa constante ce qui semble indiquer sa non formation.

Vraisemblablement, le domaine de ce complexe est situé entre celui de CuR^+ et celui de CuR_2 . C'est ce qui expliquerait que au cours des titrages il n'ait pratiquement pas le temps d'exister, puisque au moment de sa formation le pH croît très rapidement en fonction de très faibles quantités de potasse ajoutées. A peine formé, il se redécompose aussitôt en CuR^+ et CuR_2 plus stables et termes finaux de tous ces complexes.

Au contraire, dans l'électrospectrophotométrie où nous disposons d'un grand nombre de séries à des pH bien déterminés, dans lesquels l'équilibre a eu le temps de s'établir, les diverses formes du complexe $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$ peuvent très bien coexister et c'est ce qui expliquerait que nous ayons pu mettre en évidence par cette méthode, ce complexe CuR_2^{++} .

Puisque nous venons de montrer la non-existence au cours des titrages du complexe CuR_2^{++} , nous devons recalculer les constantes de dissociation des quatre autres, les valeurs obtenues étant certainement faussées par celle de K_2 qui était négative.

Les résultats trouvés en utilisant quatre points seulement de la courbe αC et les équations (63) et (67) simplifiées du terme en $1/\text{K}_2$ sont les suivants :

$$\text{pK}'_1=8,07 \quad \text{pK}'_2=14,79, \quad \text{pK}_1=0,72 \quad \text{pK}''_2=8,01.$$

La convergence est très rapide sauf peut-être pour K_2'' . Cela provient certainement du fait que, dès la première approximation, $(\text{R}^-) \neq (\text{R}')^-$, ce qui nous montre une fois de plus la nette prédominance des complexes CuR^+ et CuR_2 .

Nous avons donc réussi à montrer que, au cours des titrages, il y a quatre complexes qui se forment successivement : deux à partir de l'ion négatif, un à partir de l'ion dipolaire et enfin un complexe mixte; de plus, nous avons déterminé leurs constantes apparentes de dissociation.

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus pour l' α -alanine par les différentes méthodes et essayer de calculer, lorsque ce sera possible, les constantes vraies des différents complexes.

III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Cette discussion va porter sur les résultats obtenus en employant, d'une part la méthode électrospectrophotométrique, d'autre part la méthode de la fonction de formation.

Tout d'abord les méthodes spectrophotométrique et conductimétrique nous ont permis de mettre en évidence les deux complexes $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\alpha\text{-alanine})_2$; leurs zones d'existence, leurs pourcen-

tages et leurs courbes d'absorption ont été donnés.

Puis, par deux méthodes différentes nous avons réussi à montrer que ces deux complexes en représentaient en réalité cinq dont nous avons pu déterminer les constantes de dissociation et approximativement les domaines d'existence.

Le tableau IX donne les valeurs obtenues pour ces constantes par les deux méthodes utilisées.

tion est donnée en première approximation par la relation :

$$(68) \quad \mu = 4(\text{SO}_4^{--}) + 4(\text{Cu}^{++}) + (\text{K}^+) + (\text{H}^+) + (\text{R total})$$

le terme (R total) étant sensiblement du même ordre que la somme des ions aminoacides et complexes.

TABLEAU IX

Complexe	pK	Méthode électrospectrophotométrique	Méthode de la fonction de formation		
			En considérant l'existence des seuls complexes CuR^+ et CuR_2	En considérant les cinq complexes possibles	En considérant les 4 complexes : CuR^{++} , CuR_2^{++} , CuR^+ et CuR_2
$\text{CuR}^{++} \dots$	pK_1	0,57		1,37	0,72
$\text{CuR}_2^{++} \dots$	pK_2	3,09		valeur négative	
$\text{CuR}^+ \dots$	pK'_1	7,51	8,03	8,21	8,07
$\text{CuR}_2 \dots$	pK'_2	14,03	14,67	14,93	14,79
$\text{CuR}_2^+ \dots$	pK_2''	8,89		8,22	8,01

L'examen de ce tableau met en évidence, tout d'abord, que les valeurs obtenues dans les quatrième et sixième colonnes tant pour les pK'_1 que pour les pK'_2 sont assez voisines. Ce fait rend d'autant plus valable la méthode utilisée (à partir des courbes de formation) pour déterminer les constantes de dissociation des autres complexes puisqu'il signifie que les complexes CuR^+ et CuR_2 sont largement prépondérants.

De plus l'examen des troisième et dernière colonnes permet le recoupement immédiat des deux méthodes dont nous nous sommes servis. Les valeurs données dans ces deux colonnes n'étant pas absolument concordantes, ce qui est normal puisque les forces ioniques de ces deux séries de mesure sont très différentes, nous allons essayer maintenant de calculer les constantes vraies des différents complexes.

A. — Détermination des constantes de dissociation thermodynamiques.

1. — Calcul des forces ioniques

a) Force ionique des solutions utilisées dans la méthode électrospectrophotométrique.

Dans les mélanges étudiés nous avons en présence les ions suivants : SO_4^- , Cu^{++} , R^- , $\text{R}^\pm$, R^+ , K^+ , H^+ ainsi que les différents complexes possibles. On montre aisément que la force ionique de la solu-

Pour les différentes concentrations utilisées, étant donné l'excès de sel neutre présent, on a :

$$\mu \approx 4(\text{SO}_4^{--}) + (\text{K}^+) \approx 3\text{M.}$$

b) Force ionique des solutions au cours des titrages $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - α -alanine- HNO_3 par la potasse.

Comme dans le cas précédent, la force ionique des solutions est donnée par la relation :

$$(69) \quad \mu = 4(\text{Cu}^{++}) + (\text{NO}_3^-) + (\text{K}^+) + (\text{H}^+) + (\text{OH}^-) + (\text{R total}).$$

Ne connaissant pas, au cours du titrage, la concentration du cuivre libre nous ne pouvons calculer la force ionique qu'au début $[(\text{Cu libre}) \neq (\text{Cu}^{++} \text{ total}) \neq \text{C}_0]$ et à la fin $[(\text{Cu}^{++} \text{ libre}) = 0]$.

Pour la série αC on a respectivement : $\mu_i = 0,396 \text{ M}$ et $\mu_f = 0,357 \text{ M}$; on voit donc immédiatement que, du début à la fin d'un titrage, la force ionique varie assez peu et nous prendrons comme valeur moyenne :

$$\mu = 0,375 \text{ M.}$$

2. — Détermination des différents coefficients d'activité entrant en jeu.

a) Coefficients d'activité de l'ion cuivrique dans les solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de CuSO_4 .

Les coefficients d'activité du Cu^{++} dans les solutions de sulfate ont été donnés par un travail de M^{lle} QUINTIN (17).

Par contre, nous ne possédons pas ceux des mêmes ions dans les solutions de nitrate. Nous les avons donc calculés à partir des coefficients d'activité moyens de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et en s'appuyant sur l'hypothèse de MAC INNES qui admet que pour KCl :

$$f_{\text{Cl}^-} = f_{\text{K}^+} = f_{\pm \text{KCl}}.$$

Connaissant f_{KCl} , f_{KNO_3} et $f_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ pour une même force ionique on calcule $f_{\text{NO}_3^-}$ puis $f_{\text{Cu}^{++}}$.

On a pour les deux forces ioniques des solutions employées dans les mesures électrométriques et les titrages.

$$\begin{aligned} \mu = 3 \text{ M} & \quad -\log f_{\text{Cu}^{++}} = 0,98 \text{ dans } \text{CuSO}_4 \\ \mu = 0,375 \text{ M} & \quad -\log f_{\text{Cu}^{++}} = 0,34 \text{ dans } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2. \end{aligned}$$

Cependant, il faut remarquer que la façon dont nous venons d'opérer est loin d'être rigoureuse : possibilité de l'existence d'un potentiel de diffusion dans les mesures directes, hypothèse de MAC INNES, de validité incontrôlable. Bien plus, on peut se demander avec GUGGENHEIM, jusqu'à quel point la notion de coefficient d'activité d'une seule espèce d'ion a un sens physique.

Quoiqu'il en soit, et dans l'impossibilité où nous sommes de traiter le problème différemment, nous utiliserons les valeurs des coefficients d'activité du cuivre déterminés par la méthode que nous venons d'indiquer.

b) Coefficients d'activité des différents ions de l' α -alanine.

Les coefficients d'activité intéressants sont ceux de l'ion dipolaire et de l'ion négatif.

Il est bien connu que les sels ont une grosse influence sur les constantes de dissociation des amino-acides. De ce fait, les coefficients d'activité de leurs différents ions seront certainement fonction de la force ionique.

Nous avons utilisé pour déterminer $f_{\text{R}^{\pm}}$ l'équation donnée par KIRKWOOD ⁽¹⁸⁾ qui est à 25° :

$$(70) \quad -\log f_{\text{R}^{\pm}} = 0,125 \frac{\text{R}^2 \mu}{a} \cdot \frac{1}{1 + 0,328 a \sqrt{\mu} + 0,036 a^2 \mu + 0,018 \frac{b^2 \mu}{a}}$$

où a représente la plus petite distance d'approche des ions salins vis-à-vis de l'ion dipolaire, b le rayon de l'ion dipolaire, R la distance dipolaire et μ la force ionique.

Pour calculer f_{R^-} , bien que la solution ne soit pas très diluée, nous nous servons de l'équation de DEBYE :

$$(71) \quad -\log f_{\text{R}^-} = \frac{0,504 \sqrt{\mu}}{1 + 0,328 a \sqrt{\mu}}$$

où a' représente le « diamètre de collision de l'ion ».

En prenant pour les constantes de l'équation de KIRKWOOD les valeurs données par BATCHELDER et C.L.A SCHMIDT ⁽¹⁹⁾ et pour le rayon de l'ion Cu^{++} celui déterminé par M^{lle} QUINTIN ⁽¹⁷⁾ c'est-à-dire :

$$b = 3,08 \text{ \AA} \quad R = 4,0 \text{ \AA} \quad a = 4,2 \text{ \AA} \quad a' = 3,6 \text{ \AA}$$

nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \mu = 3 \text{ M} & \quad -\log f_{\text{R}^{\pm}} = 0,06 \quad \text{et} \quad -\log f_{\text{R}^-} = 0,29 \\ \mu = 0,375 \text{ M} & \quad -\log f_{\text{R}^{\pm}} = 0,02 \quad \text{et} \quad -\log f_{\text{R}^-} = 0,18 \end{aligned}$$

On voit que $f_{\text{R}^{\pm}}$ est assez voisin de 1 et varie peu avec la force ionique.

c) Coefficients d'activité des différents complexes.

Nous ne possédons aucune donnée sur ces coefficients d'activité et nous n'avons pu faire que des hypothèses.

En ce qui concerne le complexe CuR^+ nous avons admis que $\log f_{\text{R}^-} \neq \log f_{\text{CuR}^+}$ ce qui est très vraisemblable étant donné que ces deux ions ont même charge et une structure analogue. Nous avons également posé que $\log f_{\text{CuR}_2} \neq 0$, puisque ce complexe n'est pas chargé.

En ce qui concerne les trois autres complexes, nous ne pouvons absolument rien dire et c'est pour cela que nous n'essayerons pas de calculer leurs constantes vraies.

3. — Calcul des constantes vraies des complexes CuR^+ et CuR_2 .

Nous utilisons, les constantes K'_1 et K'_2 du tableau IX et les valeurs obtenues pour les différents coefficients d'activité ainsi que les deux remarques que nous venons de faire au sujet des coefficients d'activité de CuR^+ et CuR_2 .

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU X

	Electrospectrophotométrie	Fonction de Formation
pK'_1 vrai	8,49	8,41
pK'_2 vrai	15,58	15,49

La concordance obtenue par les deux méthodes est très satisfaisante.

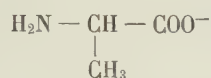
B. — Conclusions de l'étude des complexes Cu- α -alanine.

Ces conclusions vont porter sur deux points : d'une part l'examen des résultats donnés par les

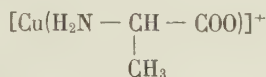
tableaux IX et X, d'autre part l'étude comparative des deux méthodes employées.

1. — *Etude de la formation des différents complexes.*

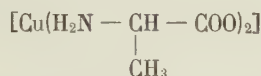
a) *Complexes formés à partir de l'ion négatif*



L'ensemble des études que nous avons effectuées nous a permis de mettre en évidence les deux complexes

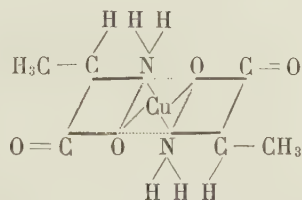
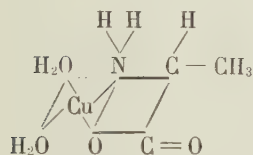


et



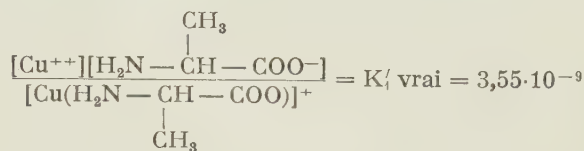
dont les équilibres de formation ont été déjà donnés page 8.

L'ion $\text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^-$ étant un groupe bidentate puisque possédant deux possibilités de liaison, l'une par le groupement aminé et l'autre par le groupement carboxylique, les formules probables de ces complexes sont :

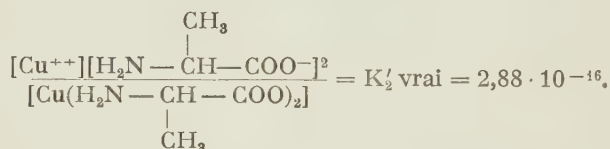


En nous appuyant sur les travaux de RAY et SEN ⁽²⁰⁾

qui ont étudié en particulier, la structure du glycollate cuivrique, on peut très vraisemblablement supposer que ces deux complexes possèdent une structure planaire avec des liaisons faiblement covalentes du type sp^2d . Leurs constantes de dissociation sont :



$$\text{p}K'_1 \text{ vrai} = 8,45 \pm 0,04$$



$$\text{p}K'_2 \text{ vrai} = 15,54 \pm 0,04.$$

Nous avons déjà dit que les complexes du cuivre et de l' α -alanine avaient été étudiés par plusieurs auteurs. La plupart n'ont envisagé que les deux complexes formés à partir de l'ion R^- et certains n'ont donné que les constantes apparentes de dissociation, sans même préciser parfois la force ionique à laquelle ils ont opéré (tableau XI).

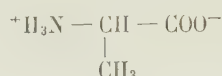
Nous voyons cependant que nos valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par les différents auteurs. En particulier celles de MALEY et MELLOR déterminées par des titrages sont très voisines de celles que nous avons calculées par la méthode de la fonction de formation.

En ce qui concerne les constantes vraies nous nous apercevons que nos valeurs se placent très exactement entre celles déterminées d'une part par KEEFER et d'autre part par MONK.

TABLEAU XI

	KEEFER (21) Polarographie $\mu = 0,1 \text{ M}$	KEEFER (22) Solubilités	MALEY et MELLOR (14) Titrages	LI et DOODY (10) Polarographie $\mu = 0,28 \text{ M}$	ALBERT (15) Titrages	MONK (23) Solubilités	Présent travail $t = 25^\circ$	
							$\mu = 0,375 \text{ M}$	$\mu = 3 \text{ M}$
$\text{p}K'_1$			8,18				8,07	7,51
$\text{p}K'_1 \text{ vrai}$		8,40				8,51	8,45	
$\text{p}K'_2$	15,0		14,83	14,82	15,1		14,79	14,03
$\text{p}K'_2 \text{ vrai}$		15,77				15,37	15,54	

b) Complexes formés à partir de l'ion dipolaire.

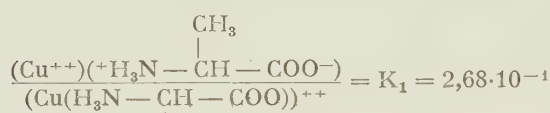


L'électrospectrophotométrie nous a permis de montrer l'existence de deux complexes chargés deux fois positivement :



dont les équilibres de formation ont été donnés page 7.

Étant donné que nous ne possédons aucun moyen d'atteindre les coefficients d'activité des ions CuR^{++} et CuR_2^{++} nous ne pouvons donner que les constantes apparentes de dissociation. Nous avons obtenu :

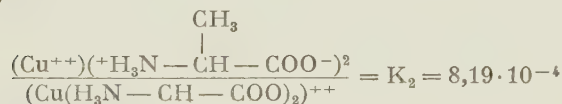


$$\text{p}K_1 = 0,57 \quad \text{pour} \quad \mu = 3 \text{ M}$$

et

$$K_1 = 1,92 \cdot 10^{-4} \quad \text{p}K_1 = 0,72 \quad \text{pour} \quad \mu = 0,375 \text{ M}$$

et



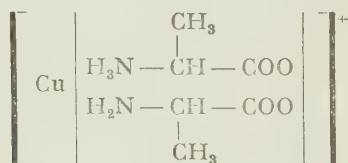
$$\text{p}K_2 = 3,09 \quad \text{pour} \quad \mu = 3 \text{ M.}$$

Ces complexes n'ayant jamais été mis en évidence sauf CuR^{++} par KEEFER ⁽²²⁾, c'est le seul recouplement qui soit possible. Lorsqu'on construit la courbe $\text{p}K_1 = f(\sqrt{\mu})$ la valeur de KEEFER ($\text{p}K_1$ vrai = 1,46) se place correctement en respectant la valeur de la tangente à l'origine que l'on peut calculer à partir de la relation de KIRKWOOD vue ci-dessus. Par conséquent, nous admettons que les valeurs déterminées par nous sont exactes.

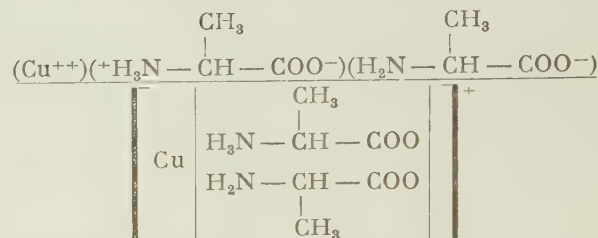
Aucun recouplement n'est possible en ce qui concerne CuR_2^{++} .

c) Complexe de forme mixte.

Ce complexe



se forme par la réaction déjà indiquée page 8. Sa constante apparente de dissociation K_2'' est :



dont les valeurs sont

$$K_2'' = 1,30 \cdot 10^{-9} \quad \text{p}K_2'' = 8,89 \quad \text{pour} \quad \mu = 3 \text{ M}$$

et

$$K_2'' = 9,74 \cdot 10^{-9} \quad \text{p}K_2'' = 8,01 \quad \text{pour} \quad \mu = 0,375 \text{ M.}$$

Ce complexe n'ayant jamais été mis en évidence, aucune comparaison n'est possible.

2. — Comparaison des méthodes électrospectrophotométrique et de la « fonction de formation ».

Il est indiscutable que la méthode électrospectrophotométrique permet d'obtenir beaucoup plus de résultats que la méthode de la fonction de formation : calcul des concentrations des différents complexes, pourcentages en fonction du pH, courbes d'absorption des composés et bien entendu calcul des constantes. En outre, on est sûr que l'équilibre est atteint, ce qui est loin d'être certain quand on utilise la méthode de la fonction de formation. (Le complexe CuR_2^{++} par exemple n'a pu être caractérisé.)

Cette méthode permet donc une étude complète et approfondie de la question et sans elle d'ailleurs, nous n'aurions probablement pas pu mettre indiscutablement en évidence les complexes autres que CuR^+ et CuR_2 . Elle ne possède qu'un grave inconvénient c'est d'être longue.

Au contraire, la méthode de la fonction de formation est beaucoup plus rapide; mais elle n'est malheureusement pas sans inconvénient. On peut toujours obtenir des courbes de formation et calculer des valeurs pour $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ sans que pour cela les complexes correspondants existent. Ceci est d'ailleurs vrai, surtout lorsque les courbes de formation sont des courbes en « S », par opposition à certaines courbes avec paliers que l'on observe quelquefois.

Ces remarques avaient déjà été faites par Y. WORSMER ⁽²⁴⁾ en ce qui concerne la partie expérimentale du travail de BJERRUM.

C'est pour ces raisons que nous avons couplé cette

méthode avec la conductimétrie qui permet de mettre sans ambiguïté les complexes en évidence. De plus, nous donnerions les valeurs des constantes avec certaines réserves si elles n'avaient pas été recoupées au préalable par celles déterminées par l'électrospectrophotométrie.

En conclusion, la méthode de la fonction de formation est excellente pour en recouper une autre mais elle ne saurait, sauf cas exceptionnel, suffire à elle seule. Et dans tous les cas où ce sera possible (existence d'une électrode du métal étudié) nous préférons utiliser l'électrospectrophotométrie.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA β -ALANINE

I. — GÉNÉRALITÉS.

En employant les mêmes méthodes que celles dont nous nous sommes servi pour étudier les complexes cuivriques de l' α -alanine, nous avons entrepris l'étude des complexes de la β -alanine et nous allons exposer maintenant les résultats auxquels nous sommes parvenu.

La β -alanine, homologue supérieur du glycolle et isomère de l' α -alanine, peut exister sous les trois formes ioniques $^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-$, $^+H_3N-CH_2-CH_2-COOH$, $H_2N-CH_2-CH_2-COO^-$ ainsi que sous la forme non chargée $H_2N-CH_2-CH_2-COOH$, les réactions de passage d'une forme à l'autre étant équilibrées. Les valeurs des constantes K_z , K_A , et K_B de ces équilibres ont été données respectivement par EDSALL et BLANCHARD ⁽²⁵⁾ et par MAY et FELSING ⁽²⁶⁾. Les valeurs des constantes apparentes K'_A et K'_B correspondantes ($K'_A = 6,46 \cdot 10^{-11}$ et $K'_B = 2,51 \cdot 10^{-4}$) ont été données par P.L. KIRK et ses collaborateurs ⁽²⁷⁾ et ce sont celles dont nous nous servirons.

On peut établir aisément que les deux formes R^+ et R^- sont négligeables devant l'ion dipolaire, dans une zone de pH comprise entre 5,5 et 7,5; mais que pour des pH inférieurs ou supérieurs, il faut tenir compte respectivement soit des ions positifs, soit des ions négatifs.

En ce qui concerne les équilibres de formation des complexes entre la β -alanine et le cuivre, ils sont analogues à ceux déjà écrits pour l' α -alanine.

L'ion dipolaire pourra donner naissance aux deux complexes $[Cu(H_3N-CH_2-CH_2-COO)]^{++}$ et $[Cu(H_3N-CH_2-CH_2-COO)_2]^{++}$ dont les constantes apparentes sont :

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-)}{(Cu(H_3N-CH_2-CH_2-COO))^{++}} = K_1$$

et

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-)^2}{(Cu(H_3N-CH_2-CH_2-COO)_2)^{++}} = K_2.$$

Nous ferons au sujet de ces deux complexes les mêmes réserves que celles faites pour ceux de l' α -alanine: nous ne pouvons pas préciser si c'est l'ion dipolaire ou la molécule non chargée qui intervient. Nous avons choisi de les écrire à partir de l'ion dipolaire mais cela n'implique pas une certitude au sujet de leur structure.

Comme pour l' α -alanine, l'ion négatif pourra donner lieu aux deux complexes

$$\frac{[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)]^+}{[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)_2]}.$$

et

Leurs constantes apparentes sont :

$$\frac{(Cu^{++})(H_2N-CH_2-CH_2-COO^-)}{(Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO))^+} = K'_1$$

et

$$\frac{(Cu^{++})(H_2N-CH_2-CH_2-COO^-)^2}{(Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)_2)} = K'_2.$$

Enfin, le complexe mixte $CuR^{\frac{1}{2}}$ peut également se former de la même manière que celui de l' α -alanine. Sa constante apparente de dissociation est :

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-)(H_2N-CH_2-CH_2-COO^-)}{\left(Cu \begin{vmatrix} H_3N-CH_2-CH_2-COO \\ H_2N-CH_2-CH_2-COO \end{vmatrix} \right)^+} = K''_2.$$

II. — MÉTHODE ÉLECTROSPECTROPHOTOMÉTRIQUE.

Le principe de la méthode ayant été exposé dans l'étude de l' α -alanine, nous ne donnerons que les résultats propres à la β -alanine.

Les solutions utilisées sont faites comme précédemment, c'est-à-dire dans une solution de K_2SO_4 , 0,5 M. Les concentrations toujours équimoléculaires de $CuSO_4$ et de β -alanine sont 0,04 M pour des $pH \leq 5,70$ puis 0,02 M ou 0,01 M pour les pH supérieurs.

A part cela, la technique expérimentale est identique à celle déjà employée pour l' α -alanine.

A. — Mise en évidence des complexes.

Nous rappelons que nous avons été obligés de supposer que les différents complexes de même forme mais de charges différentes possédaient le même spectre d'absorption et que cette hypothèse a été confirmée dans le cas de l' α -alanine.

En effet, la méthode spectrophotométrique ne permet pas de les distinguer et ce n'est qu'à partir des constantes globales :

$$k_1 = \frac{(Cu^{++})(R_{libre})}{(CuR)} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{(Cu^{++})(R_{libre})^2}{(CuR_2)}$$

que nous pourrions déterminer si tel ou tel complexe existe. De ce fait, dans tout ce qui va suivre, nous ne parlerons que des complexes CuR et CuR_2 , sans préciser quelle est leur charge c'est-à-dire à partir de quel ion de la β -alanine ils se forment.

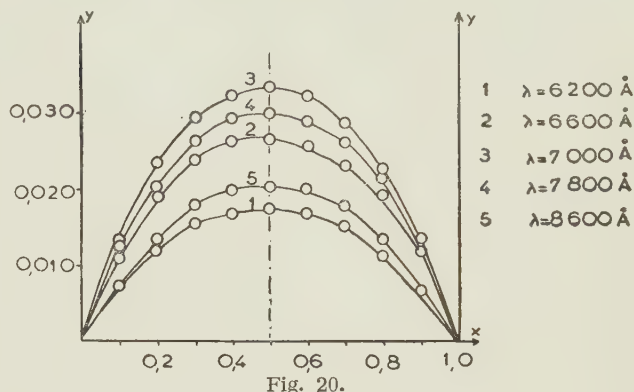
Nous avons effectué treize séries d'expériences aux pH suivants : 4,25 — 4,75 — 5,25 — 5,70 — 6,25 — 6,75 — 7,25 — 7,75 — 8,40 — 8,90 — 9,30 — 9,80 — 10,25 mais les mesures en même temps potentiométriques et spectrophotométriques n'ont pu être conduites que jusqu'à $pH = 6,25$ compris.

1. — Caractérisation du complexe CuR .

A $pH = 4,25$ l'examen des courbes $\Delta = f(\lambda)$ fait ressortir, en passant du mélange $x = 0,1$ au mélange $x = 1,0$, un déplacement du maximum qui n'excède pas 200 Å. Les courbes électrométriques $E = f(\log x)$ avec et sans β -alanine sont assez peu différentes, ce qui permet d'affirmer que si à ce pH il se forme des complexes c'est en tout cas en quantité assez faible. Les courbes $y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$ pour ce même pH permettent de mettre en évidence, pour quelques longueurs d'onde, des maxima se produisant rigoureusement pour $x = 0,5$. Il est donc vraisemblable que à $pH = 4,25$ il se forme de petites quantités du complexe CuR .

A $pH = 4,75$ nous observons à peu près la même chose, quoique la caractérisation du complexe CuR à partir des courbes $y = f(x)$ soit un peu plus marquée

(fig 20). Pour des longueurs d'onde allant de 6 200 Å à 9 000 Å, nous n'arrivons à mettre en évidence que le complexe CuR .



A partir de $pH = 5,25$, la concentration en complexe augmente certainement. D'une part, les courbes $E = f(\log x)$ avec et sans β -alanine sont assez divergentes : la figure 21 les représente pour le

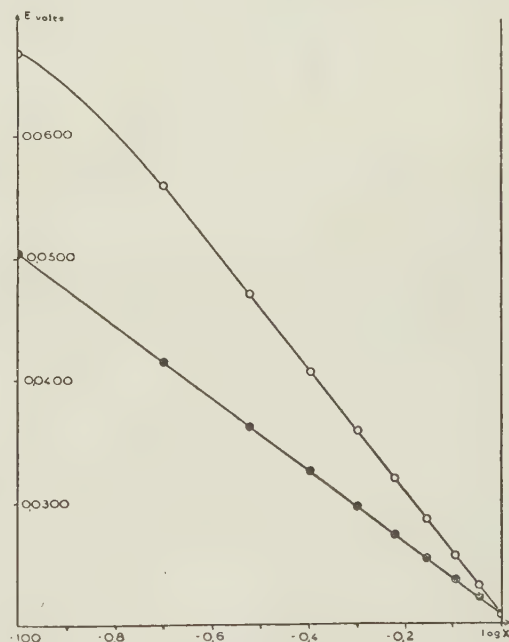


Fig. 21.

● Mélanges sans β -alanine
○ Mélanges avec β -alanine.

pH de 6,25. D'autre part, les maxima des courbes $\Delta = f(\lambda)$ sont d'autant plus déplacés vers le bleu que les valeurs de x sont plus faibles et celles du pH plus élevées.

Enfin, les courbes $y = f(x)$ tant à $pH = 5,70$ qu'à $pH = 6,25$ permettent d'affirmer l'existence du complexe CuR dans cette zone, et de supposer celle du complexe CuR_2 . La figure 22 nous montre, en effet, que à $pH = 6,25$ et pour des longueurs d'onde

allant de 6 800 Å à 9 600 Å les maxima sont régulièrement alignés pour $x = 0,5$. Tandis que, de 6 600 Å à 5 600 Å, on observe un léger déplacement vers les plus faibles valeurs de x . Bien que très aplatie,

2. — Caractérisation du complexe CuR_2 .

Nous venons de voir que les maxima des courbes $\Delta = f(\lambda)$ pour des pH allant jusqu'à 6,25 n'étaient

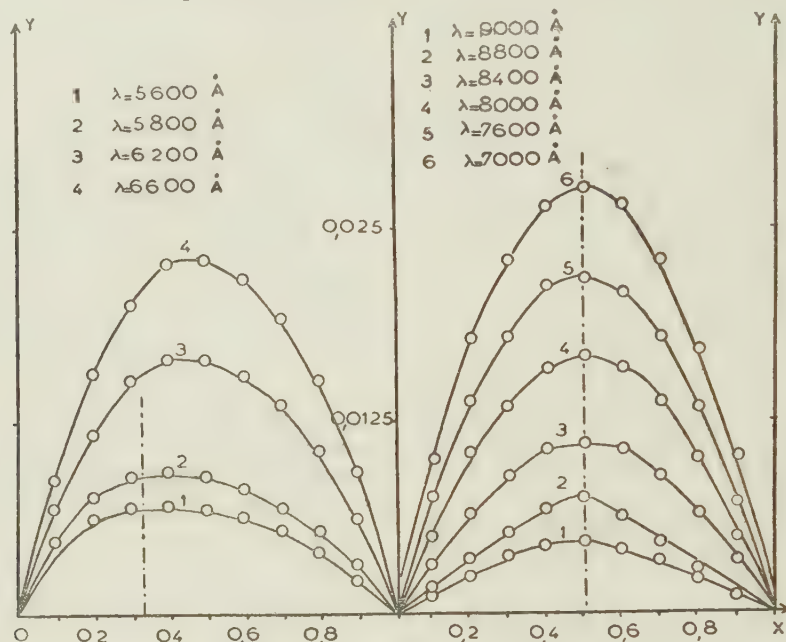


Fig. 22.

la dernière courbe semble présenter un maximum pour $x = 0,35$.

Il faudra noter toutefois que les concentrations des deux complexes sont encore très faibles, puisque les valeurs des densités optiques sont très petites. De plus, s'il n'en était pas ainsi, nous devrions observer des incidences d'un des complexes sur la position des maxima de l'autre, comme nous l'avons vu dans l'étude des complexes de l' α -alanine.

Pour des pH supérieurs à 6,25, la construction d'un diagramme analogue à celui de la figure 22 est impossible par suite de la précipitation d'un nombre d'autant plus grand de mélanges que le pH est plus élevé.

En conclusion, ces courbes $y = f(x)$ qui dans le cas de l' α -alanine, nous avaient permis de mettre en évidence les deux complexes CuR et CuR_2 ne nous permettent, dans le cas de la β -alanine, d'affirmer l'existence que du premier et de supposer celle du second.

Nous devons noter, néanmoins que, pour tous les pH étudiés, c'est-à-dire dès pH = 4,25, nous verrons ultérieurement qu'il se forme de petites quantités de CuR_2 . En effet, étant donné les valeurs de Δ obtenues pour les longueurs d'onde inférieures à 6 000 Å, zone dans laquelle ce complexe CuR_2 absorbe justement le plus, nous pouvons affirmer que sa concentration reste très faible et que c'est pour cette raison que les courbes y n'ont pas permis de le mettre en évidence.

qu'assez peu déplacés vers les faibles longueurs d'onde (800 Å à pH = 6,25 et en passant du mélange $x = 1,0$ au mélange $x = 0,1$).

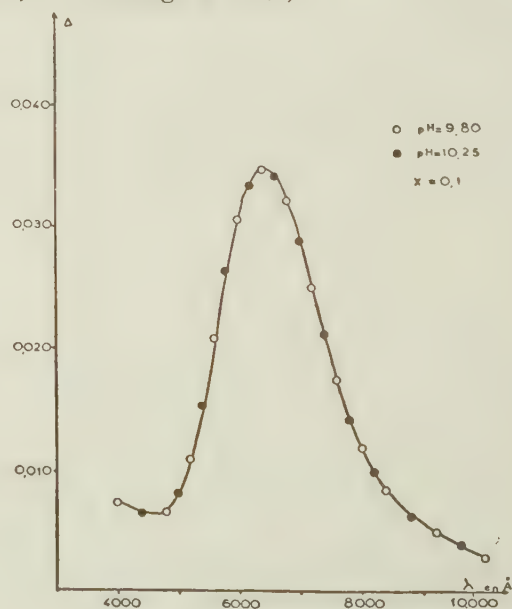


Fig. 23.

Or, à partir de pH = 9,80 ces courbes pour le mélange $x = 0,1$ sont confondues et présentent un maximum pour $\lambda = 6 400$ Å (fig. 23). Les mesures

ne sont d'ailleurs possibles que sur ce mélange car tous les autres précipitent.

Comme de plus nous avons vu que certaines des courbes $y = f(x)$ de la figure 22 présentaient un déplacement vers $x = 0,33$ il est très plausible d'admettre que le complexe CuR_2 existe, mais sa concentration n'est vraiment notable qu'à partir de $\text{pH} = 6,5$ environ. En effet, s'il ne se formait pas et que ce soit le complexe CuR qui possède un maximum pour $\lambda = 6400 \text{ \AA}$, le déplacement des courbes $\Delta = f(\lambda)$ serait certainement beaucoup plus important qu'il n'est jusqu'à $\text{pH} = 6,25$; de plus les maxima des courbes $y = f(x)$ devraient tous s'aligner rigoureusement pour $x = 0,5$.

Il nous semble donc plausible d'admettre l'existence de ce complexe CuR_2 , quoique les courbes $y = f(x)$ n'aient pas permis sa caractérisation d'une manière aussi certaine que celle du complexe analogue de l' α -alanine.

Tous les calculs effectués à partir de cette présomption ayant donné des résultats concordants et de plus, ainsi que nous le verrons plus loin, les titrages conductimétriques nous ayant permis de le mettre en évidence avec certitude, nous conclurons donc à l'existence dans le cas de la β -alanine des deux mêmes complexes cuivriques que ceux formés par l' α -alanine.

B. — Détermination des proportions des différents constituants.

1. — Cuivre libre.

La détermination de la concentration du cuivre libre pour les différents mélanges en fonction du pH a été effectuée comme pour l' α -alanine, à partir des mesures de potentiels. Les résultats ont été portés dans les tableaux XII à XIV donnant le calcul des constantes de dissociation des complexes pour trois des pH étudiés.

2. — Complexe CuR_2 .

La méthode est également semblable à celle utilisée pour l' α -alanine. Nous avons donc construit pour la β -alanine les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ pour différentes longueurs d'onde. Le faisceau obtenu met en évidence les deux faits suivants:

Tout d'abord certaines des courbes présentent des maxima, ce qui indique la présence d'un composé existant à un moment donné, puis disparaissant ensuite (complexe CuR).

D'autre part, quelle que soit la longueur d'onde, l'absorption tend vers une limite qui est atteinte à

partir de $\text{pH} = 9$. Nous construisons alors les courbes :

$$z = \frac{\Delta - \varepsilon_0(\text{Cu}^{++})}{\Delta_{\text{lim}}} = f(\text{pH}) \quad (\text{fig. 24})$$

Leur examen nous montre que pour des longueurs d'onde inférieures ou égales à $5800 \text{ \AA}$ elles sont

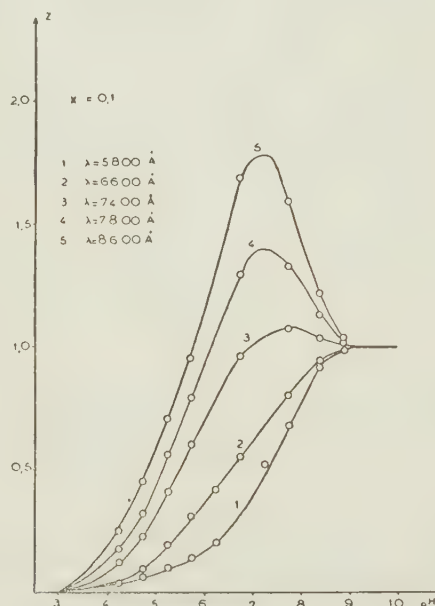


Fig. 24.

confondues. Cette courbe unique correspond donc à l'absorption du complexe CuR_2 et elle nous permet de calculer en fonction du pH les teneurs de la solution en ce composé puisque nous avons :

$$\frac{(\text{CuR}_2)}{ax} = \frac{\Delta_{\text{observé}} - \Delta_{\text{due au cuivre libre}}}{\Delta_{\text{lim}}}$$

Les résultats obtenus pour trois des pH étudiés sont donnés dans les tableaux XII à XIV.

3. — Complexe CuR et β -alanine libre.

Connaissant les concentrations (Cu^{++}) et (CuR_2) nous calculons celles du complexe CuR et de la β -alanine libre comme nous l'avons déjà fait pour l' α -alanine (tableaux XII à XIV).

4. — Pourcentages des différents composés.

A partir des différentes concentrations nous avons calculé les pourcentages des trois composés en fonction du pH et nous avons construit leurs courbes

de variations (fig. 25). Si l'on compare cette figure avec celle obtenue pour l' α -alanine on s'aperçoit

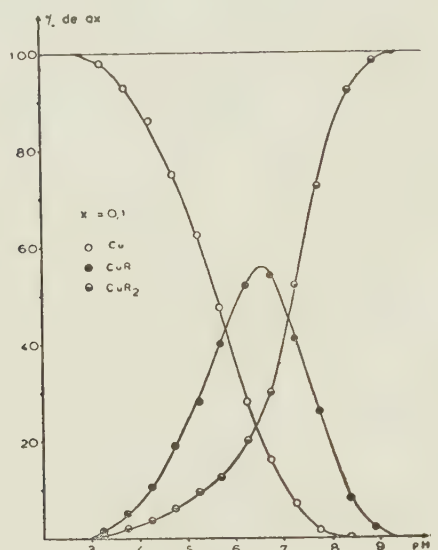


Fig. 25.

aussitôt de la similitude existant entre les deux acides aminés. La seule différence réside dans le fait que les domaines d'existence des différents constituants sont décalés d'environ une unité pH.

C. — Coefficients d'extinction moléculaire des divers composés.

La figure 26 représente les courbes d'absorption

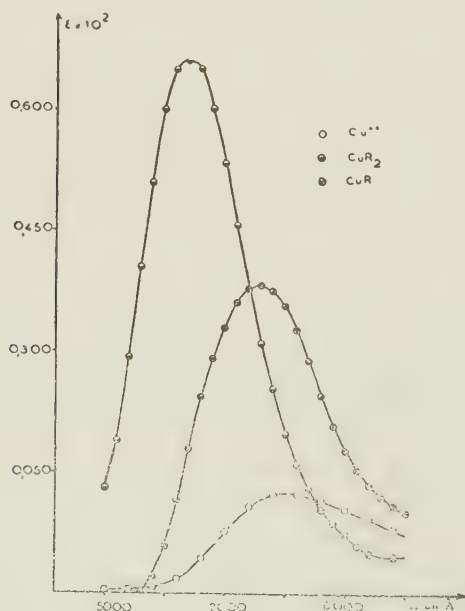


Fig. 26.

des trois composés colorés de la solution. Nous rappelons que nous déterminons les coefficients d'extinction moléculaire du complexe CuR à partir des mesures expérimentales faites à pH = 6,25, pH pour lequel la concentration de ce complexe est maximum. Pour le cuivre la détermination est faite sur une solution de CuSO_4 au même pH. Enfin, les coefficients d'extinction moléculaire de CuR_2 sont déduits de l'expérience faite à pH = 9,80.

Il y a une grande analogie entre ces diverses courbes et celles obtenues pour l' α -alanine. La seule différence est un déplacement des positions des maxima : celui du complexe CuR_2 passe de 6 200 Å à 6 400 Å et celui du complexe CuR de 7 300 Å à 7 600 Å.

Ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde laisse prévoir vraisemblablement une chaleur de formation moins grande des complexes de la β -alanine mais n'est pas en rapport direct avec les constantes de stabilité ⁽²⁸⁾.

D. — Calcul des constantes d'équilibre.

Bien qu'ayant effectué les calculs pour les neuf pH étudiés nous avons fait, une sélection des résultats expérimentaux. Dans les tableaux XII à XIV nous

TABLEAU XII

pH = 4,75		$\alpha = 2.10^{-2}$		Température = 25°				
x	(Cu ⁺⁺) libre . 10 ³	(CuR ₂) . 10 ³	(CuR) . 10 ³	(R) libre . 10 ³	k ₁ . 10 ²	pk ₁	k ₂ . 10 ³	pk ₂
0,1	1,500	0,120	0,380	17,380	6,86	1,16	3,78	2,42
0,2	3,090	0,210	0,700	14,880	6,57	1,18	3,26	2,49
0,3	4,820	0,255	0,925	12,565	6,55	1,18	2,98	2,53
0,4	6,702	0,258	1,040	10,444	6,73	1,17	2,83	2,55
0,5	8,694	0,246	1,060	8,448	6,93	1,16	2,52	2,60
0,6	10,762	0,218	1,020	6,544	6,91	1,16	2,11	2,68
0,7	12,933	0,177	0,890	4,756	6,91	1,16	1,66	(2,78)
0,8	15,178	0,127	0,695	3,051	6,66	1,18	1,11	(2,95)
0,9	17,552	0,068	0,380	1,484	6,86	1,16	0,57	(3,25)
1,0	20	0	0	0				
					pk ₁ moyen 1,17 ± 0,01		pk ₂ moyen 2,54 ± 0,06	

avons rassemblé pour les pH = 4,75 — 5,70 — 6,25 les valeurs des concentrations des différents constituants ainsi que celles des constantes globales k_1 et k_2 .

Le tableau XV donne les valeurs des constantes globales obtenues pour toutes les séries d'expériences.

TABLEAU XIII

pH = 5,70		$\alpha = 10^{-2}$		Température = 25°				
x	(Cu ⁺⁺) libre · 10 ³	(CuR ₂) · 10 ³	(CuR) · 10 ³	(R libre) · 10 ³	k_1 · 10 ²	pk_1	k_2 · 10 ³	pk_2
0,1	0,476	0,124	0,400	8,352	9,94	2,00	2,68	3,57
0,2	0,960	0,235	0,805	6,725	8,02	2,10	1,85	3,73
0,3	1,710	0,292	0,998	5,418	9,28	2,03	1,72	3,76
0,4	2,620	0,277	1,103	4,343	10,32	1,99	1,78	3,75
0,5	3,604	0,248	1,148	3,356	10,54	1,98	1,64	3,79
0,6	4,696	0,204	1,100	2,492	10,64	1,97	1,43	3,84
0,7	5,844	0,154	1,002	1,690	9,86	2,01	1,08	(3,96)
0,8	7,094	0,106	0,800	0,988	8,76	2,06	0,65	(4,18)
0,9	8,543	0,053	0,404	0,490	10,36	1,99	0,39	(4,41)
1,0	10	0	0	0	pk_1 moyen $2,02 \pm 0,03$		pk_2 moyen $3,74 \pm 0,06$	

TABLEAU XIV

pH = 6,25		$\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$		Température = 25°				
x	(Cu ⁺⁺) libre · 10 ³	(CuR ₂) · 10 ³	(CuR) · 10 ³	(R libre) · 10 ³	k_1 · 10 ³	pk_1	k_2 · 10 ⁵	pk_2
0,1	0,140	0,099	0,261	4,041	2,17	2,66	2,31	4,64
0,2	0,351	0,159	0,490	3,192	2,29	2,64	2,25	4,65
0,3	0,647	0,185	0,668	2,462	2,39	2,62	2,12	4,67
0,4	1,069	0,186	0,745	1,883	2,70	2,57	2,04	4,69
0,5	1,553	0,175	0,772	1,379	2,77	2,56	1,69	4,77
0,6	2,095	0,153	0,752	0,942	2,62	2,59	1,22	4,91
0,7	2,707	0,123	0,670	0,584	2,36	2,63	0,75	(5,13)
0,8	3,423	0,087	0,490	0,335	2,34	2,63	0,44	(5,36)
0,9	4,195	0,045	0,260	0,150	2,42	2,62	0,21	(5,68)
1,0	5	0	0	0	pk_1 moyen $2,61 \pm 0,03$		pk_2 moyen $4,72 \pm 0,08$	

C'est à dessein que le tableau XV ne comporte pas les valeurs de r et r' , contrairement au tableau

TABLEAU XV

pH	k_1	pk_1 moyen	k_2	pk_2 moyen
4,25	$7,69 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \pm 0,02$	$7,41 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \pm 0,04$
4,75	$6,78 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \pm 0,01$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \pm 0,06$
5,00	$6,46 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \pm 0,06$		
5,25	$5,78 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \pm 0,01$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \pm 0,07$
5,70	$9,66 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \pm 0,03$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \pm 0,06$
5,95	$4,06 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \pm 0,06$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$4,21 \pm 0,10$
6,25	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \pm 0,03$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$4,72 \pm 0,08$

analogue de l' α -alanine. En effet, la précision sur les constantes de dissociation est assez faible; aussi le

calcul de r et r' ne présente guère de sens et effectivement les valeurs que l'on obtient sont très irrégulières.

Ce manque de précision (qui retentira d'ailleurs sur tous les calculs relatifs à la β -alanine) est dû essentiellement aux valeurs assez incertaines obtenues pour les concentrations en cuivre libre; car les mesures potentiométriques ont été avec cet acide aminé extrêmement difficiles (instabilité de l'électrode, oxydation ultra-rapide de l'amalgame de cuivre malgré toutes les précautions prises...)

Il faut d'ailleurs noter que ce comportement de l'électrode d'amalgame de cuivre n'est pas lié au pH de la solution mais bien à la présence de l'acide aminé. A pH égal la rapidité de l'oxydation dépend beaucoup de l'acide-amino : glycocolle, alanines, leucines, valine agissent très différemment. C'est sans doute une propriété spécifique de chacun de ces corps qui est responsable du phénomène.

E. — Détermination des constantes de dissociation des différents complexes ainsi que de leurs zones d'existence.

Rappelons qu'il s'agit des constantes apparentes puisque nous ne pouvons pas en règle générale calculer les vraies.

1. — Complexes de forme Cu(β -alanine)

L'examen du tableau XV semble montrer, au premier abord, que les valeurs de pk_1 varient peu au début puis ensuite augmentent d'une manière assez sensible. Ce fait indique certainement l'existence des deux complexes théoriquement possibles CuR⁺ et CuR⁺⁺, mais il faut encore déterminer s'ils coexistent pour tous les pH étudiés ou si, au contraire, dans certaines zones ils existent chacun séparément.

Nous avons fait toutes les hypothèses possibles et comparé les valeurs expérimentales des constantes globales et celles calculées.

Pour ne pas charger cet exposé, nous n'allons parler que de l'hypothèse nous ayant donné la meilleure concordance.

De pH = 4,25 à pH = 5,25, seul existe le complexe CuR⁺⁺ et on calcule facilement sa constante d'équilibre en utilisant la relation (23) modifiée de telle manière qu'elle ne contienne plus que le premier terme.

Nous avons trouvé à partir de l'expérience à pH = 4,25 :

$$K_1 = 6,29 \cdot 10^{-2} \quad pK_1 = 1,20$$

A l'aide de cette valeur et de la relation ci-dessus nous avons calculé k_1 pour les autres pH. On trouve :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
4,75	1,17	1,17
5,00	1,18	1,19
5,25	1,19	1,24

La concordance est donc excellente et nous pouvons affirmer que jusqu'à pH = 5,25, il n'existe que le complexe CuR^{++} .

Au delà de ce pH, les valeurs de pk_1 augmentent beaucoup. Il est donc certain qu'il apparaît alors le complexe CuR^+ . Nous avons fait successivement les hypothèses suivantes : coexistence des deux complexes de pH = 5,25 à pH = 6,25 ou bien existence du seul complexe CuR^+ entre ces deux pH. C'est cette dernière qui nous a donné les meilleurs résultats.

A partir de l'expérience à pH = 6,25 et en utilisant l'équation (24) nous avons obtenu :

$$K_1' = 2,79 \cdot 10^{-7} \quad pK_1' = 6,55.$$

Cette valeur nous permet de recalculer les pk_1 pour les pH = 5,70 et 5,95 et nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
5,70	2,06	2,02
5,95	2,31	2,39

La concordance est un peu moins bonne mais étant donné la précision avec laquelle ces constantes ont été déterminées, nous nous en contenterons, d'autant plus que c'est l'hypothèse qui nous a donné les meilleurs résultats.

Nous pouvons donc admettre l'existence de deux complexes Cu (β -alanine) se formant l'un après l'autre.

2. — Complexes $\text{Cu}(\beta\text{-alanine})_2$.

Etant donné qu'il y a théoriquement trois de ces complexes possibles, les hypothèses que l'on peut faire au sujet de leurs existences respectives sont assez nombreuses. Nous les avons fait toutes, mais nous n'allons donner les résultats que de celle qui nous semble la plus logique et qui nous a donné la meilleure concordance entre les valeurs expérimentales et calculées.

A pH = 4,25 il ne se forme que le complexe CuR_2^{++} . En appliquant à ce pH la relation (26) modifiée de

telle manière qu'elle ne contienne plus que le terme en K_2 on peut déterminer la constante de dissociation de ce complexe :

$$K_2 = 4,95 \cdot 10^{-3} \quad pK_2 = 2,31$$

A pH = 4,75, en plus de ce complexe CuR_2^{++} , celui formé à partir d'un ion dipolaire et d'un ion négatif commence à apparaître et il restera seul dans la solution à pH = 5,25. Nous avons donc calculé sa constante de dissociation à ce pH en utilisant toujours la même relation modifiée de manière adéquate. Nous avons trouvé :

$$K_2'' = 2,19 \cdot 10^{-8} \quad pK_2'' = 7,66.$$

En utilisant ces constantes K_2 et K_2'' , nous pouvons recalculer la valeur de k_2 pour le pH = 4,75 où les deux complexes CuR_2^{++} , et CuR_2^+ coexistent. Nous avons trouvé $pk_2 = 2,51$ alors qu'expérimentalement nous avions $pk_2 = 2,54$. La concordance est donc très bonne.

Au delà de pH = 5,25 le complexe CuR_2 non chargé apparaît et il coexiste avec CuR_2^+ jusque vers pH = 6 environ, pH à partir duquel ce dernier complexe a disparu de la solution.

L'expérience faite à pH = 6,25 nous permet par conséquent de déterminer sa constante de dissociation en utilisant la même relation (26) modifiée de telle manière qu'il ne reste plus que le terme en K_2' . Nous avons obtenu :

$$K_2' = 2,48 \cdot 10^{-13} \quad pK_2' = 12,61$$

En nous servant de cette valeur et de celle de K_2'' pour recalculer celles de pk_2 aux deux pH intermédiaires nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
5,70	3,74	3,74
5,95	4,20	4,21

La concordance est donc excellente et par conséquent l'hypothèse qui nous y a conduit est bonne.

F. — Conclusion.

La méthode électrospectrophotométrique nous a permis de mettre en évidence deux complexes $\text{Cu}(\beta\text{-alanine})$ et $\text{Cu}(\beta\text{-alanine})_2$, de déterminer leurs pourcentages en fonction du pH, leurs courbes d'absorption et leurs constantes de dissociation k_1 et k_2 pour différents pH.

Complexe	CuR^{++}	CuR^+	CuR_2^{++}	CuR_2^+	CuR_2
Equilibre	I	III	II	V	IV
Domaine d'existence	pH = 4 à pH = 5,25	pH = 5,25 à pH = 9	pH = 4 à pH = 5	pH = 4,75 à pH = 6	pH = 5,25 à pH = 12
Constante	$\text{pK}_1 = 1,20$	$\text{pK}'_1 = 6,55$	$\text{pK}_2 = 2,31$	$\text{pK}_2' = 7,66$	$\text{pK}_2' = 12,61$

Puis, à partir de ces constantes k_1 et k_2 nous avons pu montrer que ces deux complexes en représentaient en réalité cinq, deux du premier type et trois du second.

Le tableau ci-dessus donne les constantes de dissociation de ces différents complexes ainsi que leurs domaines d'existence et les numéros des équilibres de formation des complexes analogues de l' α -alanine.

Nous verrons plus loin le calcul des constantes vraies et la comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs.

III. — MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE.

L'étude conductimétrique des complexes Cu^{++} - β -alanine a été conduite exactement de la même manière que celle faite pour l' α -alanine. En particulier le montage, la cellule, le procédé de titrage et les corrections sont identiques. Nous n'y reviendrons donc pas et nous allons donner uniquement les résultats propres à la β -alanine.

A. — Partie expérimentale.

Nous avons effectué quatre titrages de CuSO_4 par la β -alanine et inversement. Nous allons donner les résultats de deux, un dans chaque sens; les autres ne font que confirmer ces deux là.

1. — Série A

Nous avons titré par une solution de CuSO_4 0,01M le mélange suivant :

2 cm^3 β -alanine 0,02 M préalablement amenée à pH = 12 par KOH 10 N-38 cm^3 H_2O bidistillée.

Les résultats obtenus à la température de 25° sont donnés par le tableau XVI, $1/R$ corrigé représentant la conductibilité corrigée pour la variation de dilution et du pH.

La figure 27 représente la courbe de ce titrage. Elle possède deux points anguleux qui correspondent

TABLEAU XVI

$n \text{ cm}^3$ Cu SO_4	$\frac{1}{R}$ expérimental en mhos $\times 10^3$	pH	$\frac{1}{R}$ corrigé en mhos $\times 10^3$
0	0,346	10,15	0,301
0,25	0,390	10,09	0,354
0,50	0,412	10,00	0,385
0,75	0,436	9,91	0,418
1	0,468	9,79	0,460
1,25	0,504	9,68	0,506
1,50	0,539	9,43	0,551
1,75	0,573	9,11	0,594
2	0,602	8,69	0,631
2,25	0,644	7,91	0,680
2,50	0,687	7,33	0,730
2,75	0,730	7,08	0,780
3	0,766	6,89	0,824
3,25	0,808	6,71	0,874
3,50	0,866	6,60	0,942
3,75	0,913	6,50	0,999
4	0,961	6,42	1,057
4,25	1,017	6,39	1,125
4,50	1,070	6,34	1,190
4,75	1,133	6,30	1,268
5	1,179	6,28	1,326
5,25	1,215	6,23	1,374
5,50	1,258	6,21	1,431

très exactement, étant donné les concentrations des solutions, aux deux complexes CuR_2 et CuR . Nous obtenons donc, par cette méthode, un résultat qualitatif beaucoup plus net que par la méthode électrospectrophotométrique, puisque nous mettons en évidence sans ambiguïté le complexe CuR_2 .

Les deux points anguleux se produisent respectivement aux pH = 8,69 et 6,42 ce qui cadre très bien avec les domaines d'existence des deux complexes que nous avons établi ci-dessus.

Il nous semble utile de répéter que nous n'avons aucun moyen de connaître la charge de ces complexes mais qu'il est vraisemblable qu'il s'agit de ceux formés à partir de l'ion négatif de la β -alanine. En effet, d'une part ce sont ceux qui prédominent très nettement parmi les cinq mis en évidence et d'autre part

les complexes tels que CuR_2^{++} , CuR_2^+ possèdent des zones d'existence si restreintes qu'il n'est pas certain

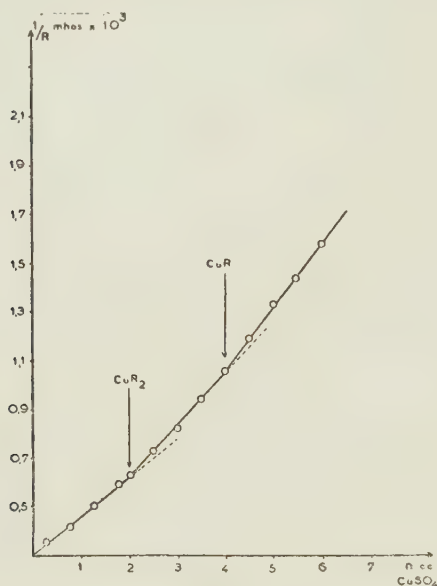


Fig. 27.

qu'ils aient le temps de se former au cours d'un titrage relativement rapide.

2. — Série B.

Nous avons titré par la β -alanine 0,02 M le mélange suivant : 5 cm³ CuSO_4 0,01 M. — 35 cm³ H_2O bidistillée. — 6 gouttes H_2SO_4 0,2 M.

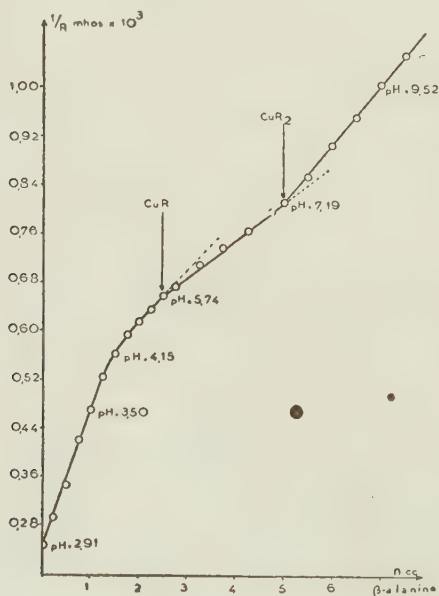


Fig. 28.

La figure 28 représente la courbe de titrage de cette série. Elle possède encore deux points anguleux qui

correspondent toujours aux deux complexes CuR et CuR_2

De plus, nous apercevons entre le début du titrage et le premier point d'équivalence une variation de pente manifeste, sans qu'il y ait de point anguleux. Cela prouve que l'on passe d'une manière continue d'un ion possédant une certaine mobilité à un ion de mobilité inférieure; cela confirme l'existence du seul complexe CuR^{++} depuis $\text{pH} = 3$ jusqu'à $\text{pH} = 3,75$, puis sa coexistence avec CuR^+ dans la partie arrondie de la courbe; au delà, ce dernier complexe seul subsiste.

B. — Conclusion.

Les titrages conductimétriques nous ont permis de mettre en évidence dans le cas de la β -alanine, les deux complexes CuR et CuR_2 et en outre, d'envisager comme très probables, deux formes différentes du complexe CuR .

Les seuls auteurs qui aient employé la conductimétrie pour étudier les complexes des amino-acides sont Li et Doody (29) mais ils ne donnent que les résultats concernant ceux du Zn et de la β -alanine pour lesquels d'ailleurs ils ne trouvent que le complexe $\text{Zn}(\beta\text{-alanine})_2$. Ceux du cuivre n'avaient pas été jusqu'ici étudiés.

IV. — MÉTHODE DE LA FONCTION DE FORMATION.

Nous avons vu que la méthode de la fonction de formation ne peut être utilisée, dans le cas des acides aminés, telle qu'elle a été exposée par J. BJERRUM et nous en avons donné une modification qui a été appliquée avec succès à l' α -alanine.

Nous résumerons donc brièvement les résultats obtenus avec la β -alanine.

L'appareillage, la technique opératoire et les concentrations des solutions sont identiques à ceux décrits pour l' α -alanine.

Nous avons effectué six titrages par la potasse des mélanges $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — β -alanine — HNO_3 en faisant varier d'un titrage à l'autre les quantités respectives de ces trois composés.

1. — Résultats obtenus en faisant l'hypothèse de la seule existence des complexes formés à partir de l'ion R^- .

Comme dans le cas de l' α -alanine, nous ne pouvons donner les résultats obtenus pour tous les titrages.

Nous n'allons exposer que ceux d'une seule série. Tableau XVII.

Si l'on construit la courbe représentative des variations du pH en fonction de la quantité de potasse

TABLEAU XVII

$$(\text{Cu total}) = C_0 = \frac{1,5}{40+n} \quad \text{HNO}_3 \text{ initial} = aC_0 = \frac{2,08}{40+n} \text{ ajouté}$$

$$T = 20^\circ \pm 0,5$$

$$(\text{R total}) = mC_0 = \frac{4}{40+n} \quad \text{KOH ajoutée} = xC_0 = 0,680 \frac{n}{40+n}$$

$$\text{Force ionique moyenne : } \mu_m = 0,340 \text{ M}$$

$n \text{ cm}^3 \text{ KOH}$	pH	$\bar{n}$	$(\text{R libre}) \times 10^2$	$p(\text{R}^-)$
0	3,31	0,234	9,12	8,39
0,25	3,38	0,247	9,02	8,28
0,50	3,45	0,259	8,92	8,17
0,75	3,52	0,270	8,82	8,07
1	3,60	0,271	8,76	7,95
1,25	3,67	0,282	8,67	7,85
1,50	3,75	0,285	8,61	7,74
1,75	3,82	0,301	8,50	7,65
2	3,90	0,310	8,41	7,54
2,25	3,98	0,325	8,31	7,44
2,50	4,06	0,346	8,19	7,35
2,75	4,15	0,367	8,07	7,24
3	4,23	0,404	7,89	7,15
3,25	4,32	0,444	7,71	7,06
3,50	4,43	0,482	7,53	6,94
3,75	4,55	0,530	7,33	6,82
4	4,66	0,593	7,07	6,72
4,25	4,79	0,661	6,80	6,60
4,50	4,92	0,741	6,49	6,48
4,75	5,06	0,828	6,16	6,36
5	5,22	0,921	5,82	6,22
5,25	5,40	1,019	5,46	6,06
5,50	5,59	1,122	5,09	5,90
5,75	5,78	1,229	4,71	5,74
6	5,98	1,338	4,33	5,58
6,25	6,17	1,449	3,95	5,43
6,50	6,38	1,561	3,57	5,26
6,75	6,59	1,673	3,19	5,10
7	6,85	1,787	2,81	4,90
7,25	7,23	1,899	2,44	4,57
7,50	8,45	2,001	2,10	3,43
7,75	9,32			
8	9,65			

ajoutée, on s'aperçoit qu'elle présente un point d'inflexion pour un pH de 10,8 environ; cela nous montre que nous titrons alors un excès de β -alanine, prouvant ainsi qu'il n'y a pas formation de complexes d'ordre supérieur à deux.

La courbe de formation $\bar{n} = f[p(\text{R}^-)]$ pour ce même titrage est semblable à celle obtenue pour l' α -alanine et de ce fait n'a pas été donnée. Elle montre que $\bar{n}$ varie de 0 à 2 indiquant l'existence probable des complexes CuR^+ et CuR_2 . Calculons maintenant les constantes de dissociation.

Détermination des constantes de dissociation.

a) Méthode utilisant les points $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ des courbes de formation

Toutes les valeurs obtenues sont données par le tableau XVIII. Si nous en faisons la moyenne, nous trouvons :

$$pK'_1 = 6,87 \pm 0,03$$

$$pK'_2 = 12,31 \pm 0,08$$

valeurs du même ordre de grandeur que celles déterminées par électrospectrophotométrie (6,55 et 12,61).

b) Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.

En tous points de la courbe de formation, nous avons :

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) \frac{1}{K'_1} (\text{R}^-) + (\bar{n} - 2) \frac{1}{K'_2} (\text{R}^-)^2 = 0.$$

Cette équation, appliquée en deux points de la courbe βI , permet de déterminer K'_1 et K'_2 .

En faisant le calcul pour 17 couples différents de points, nous avons trouvé 17 valeurs de pK'_1 et pK'_2 . Tableau XIX. En éliminant comme cela a déjà été indiqué pour l' α -alanine, les premières valeurs et les dernières nous avons obtenu les moyennes :

$$pK'_1 = 6,79 \pm 0,04 \text{ sur 10 valeurs}$$

$$pK'_2 = 12,18 \pm 0,03 \text{ sur 10 valeurs.}$$

c) Méthode de la pente de la tangente au point milieu de la courbe de formation

Pour le titrage βI nous avons obtenu pour $\bar{n} = 1$

$$p(\text{R}^-) = 6,10 \quad \text{et} \quad d\bar{n}/d[p(\text{R}^-)] = -0,678.$$

En utilisant ces valeurs ainsi que les équations (48) d'une part et (44), (47) et (49) d'autre part, on obtient :

$$pK'_1 = 6,78 \quad \text{et} \quad pK'_2 = 12,20.$$

Les valeurs des constantes obtenues par les trois méthodes utilisées sont très concordantes hormis la première valeur de pK'_1 . Celle-ci provient vraisemblablement du fait que ce n'est qu'en première approximation que l'on a :

$$pK'_1 = p(\text{R}^-)_{\bar{n}=1/2}.$$

et que normalement il faudrait poursuivre le calcul par approximations successives.

Donc, en ne considérant que les complexes formés à partir de l'ion négatif, nous avons montré que les

deux complexes CuR^+ et CuR_2 se formaient réellement et nous avons déterminé leurs constantes apparentes de dissociation.

Envisageons maintenant le calcul des constantes en considérant tous les complexes possibles.

tandis que $\bar{n}'$ et $(\text{R}^-)'$ représentent ces mêmes grandeurs dans le cas des deux seuls complexes CuR^+ et CuR_2 .

Le calcul se conduit comme pour l' α -alanine à partir des équations (63) et (67) et de cinq points de la courbe de formation.

TABLEAU XVIII

Série	Composition	pK'_1	pK'_2
βD	15 cm ³ Cu (NO ₃) ₂ 0,1 M. 15 cm ³ β -alanine 0,2 M 5 cm ³ HNO ₃ 0,432 M. Titration par KOH 0,82 M	6,85	12,33
βE	20 cm ³ Cu (NO ₃) ₂ 0,1 M. 20 cm ³ β -alanine 0,2 M 5 cm ³ HNO ₃ 0,432 M. Titration par KOH 0,82 M	6,82	12,16
βF	20 cm ³ Cu (NO ₃) ₂ 0,1 M. 20 cm ³ β -alanine 0,2 M 5 cm ³ HNO ₃ 0,416 M. Titration par KOH 0,68 M	6,90	12,38
βG	20 cm ³ Cu (NO ₃) ₂ 0,1 M. 20 cm ³ β -alanine 0,2 M 0 cm ³ HNO ₃ 0,416 M. Titration par KOH 0,68 M	6,91	12,41
βH	15 cm ³ Cu (NO ₃) ₂ 0,1 M. 15 cm ³ β -alanine 0,2 M 10 cm ³ HNO ₃ 0,416 M. Titration par KOH 0,68 M	6,88	12,34
βI	15 cm ³ Cu (NO ₃) ₂ 0,1 M. 20 cm ³ β -alanine 0,2 M 5 cm ³ HNO ₃ 0,416 M. Titration par KOH 0,68 M	6,88	12,23

2. — Résultats obtenus en faisant l'hypothèse des cinq complexes théoriquement possibles.

Les valeurs de K'_1 et K'_2 que nous venons de déterminer étant du même ordre de grandeur que celles trouvées par électrospectrophotométrie, cela nous montre que, comme dans le cas de l' α -alanine, les complexes CuR^+ et CuR_2 sont certainement très prédominants. De ce fait, la méthode, établie dans le cas de cinq complexes devrait donner de bons résultats.

Nous rappelons que $\bar{n}$ et (R^-) représentent respectivement les valeurs de la fonction de formation et de la concentration en ion négatif de la β -alanine dans le cas où l'on envisage les cinq complexes possibles,

Les résultats obtenus en nous servant des cinq points suivants de la courbe βI :

$$\bar{n}'=0,310 \quad \bar{n}'=0,530 \quad \bar{n}'=0,742 \quad \bar{n}'=1,122 \quad \text{et} \quad \bar{n}'=1,562$$

conduisent après cinq approximations successives aux valeurs suivantes des constantes :

$$\text{pK}'_1=7,45 \quad \text{pK}'_2=12,92 \quad \text{pK}_1=1,90 \quad \text{pK}_2<0 \quad \text{pK}_2''=8,11.$$

Les valeurs obtenues pour pK'_1 et pK'_2 sont assez différentes de celles trouvées en ne considérant que les deux complexes formés à partir de l'ion négatif. Cela prouve que les trois autres complexes ne sont pas complètement négligeables. Leur influence est d'ailleurs beaucoup plus marquée que dans le cas

TABLEAU XIX

	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,6$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,9$	$\bar{n} = 0,4$ $\bar{n} = 0,8$	$\bar{n} = 0,4$ $\bar{n} = 1,4$	$\bar{n} = 0,5$ $\bar{n} = 0,9$	$\bar{n} = 0,5$ $\bar{n} = 1,1$	$\bar{n} = 0,5$ $\bar{n} = 1,5$	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,3$	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,6$
pK'_1	7,27	7,25	6,96	6,94	6,85	6,84	6,84	6,80	6,80
pK'_2	valeur négative	valeur négative	11,08	12,32	12,12	12,20	12,23	12,18	12,23
	$\bar{n} = 0,7$ $\bar{n} = 1,2$	$\bar{n} = 0,7$ $\bar{n} = 1,6$	$\bar{n} = 0,8$ $\bar{n} = 1,4$	$\bar{n} = 0,8$ $\bar{n} = 1,7$	$\bar{n} = 1,1$ $\bar{n} = 1,7$	$\bar{n} = 1,2$ $\bar{n} = 1,8$	$\bar{n} = 1,3$ $\bar{n} = 1,9$	$\bar{n} = 1,5$ $\bar{n} = 1,9$	
pK'_1	6,78	6,77	6,76	6,74	6,70	6,52	6,33	6,05	
pK'_2	12,17	12,20	12,16	12,19	12,15	12,03	11,87	11,60	

de l' α -alanine et il est par conséquent intéressant de souligner que dans le cas de la β -alanine la prédominance des complexes CuR^+ et CuR_2 est un peu moins forte que dans le cas de l' α -alanine.

En ce qui concerne les complexes formés à partir de l'ion dipolaire, nous trouvons pour CuR^{++} une constante $\text{pK}_1 = 1,90$. Par la méthode électrospectrophotométrique et pour une force ionique dix fois plus élevée nous avons obtenu $\text{pK}_1 = 1,20$. Elles sont du même ordre de grandeur étant donné les variations de force ionique.

Pour le complexe CuR_2^{++} , la constante de stabilité calculée est négative. Comme pour l' α -alanine nous admettrons que ce complexe n'existe que dans une zone trop étroite de pH pour qu'il puisse apparaître dans un titrage rapide.

Enfin, pour le complexe CuR_2^+ nous obtenons $\text{pK}_2' = 8,11$ alors que, électrospectrophotométriquement, nous avons trouvé $\text{pK}_2'' = 7,66$. Ces deux valeurs sont donc du même ordre de grandeur étant donné les différences de force ionique.

Puisque, au cours des titrages, seuls les quatre complexes CuR^{++} , CuR^+ , CuR_2^+ et CuR_2 se forment, nous devons recalculer leurs constantes en supprimant dans les équations (63) et (67) les termes relatifs à CuR_2^{++} .

Les résultats obtenus en utilisant quatre points seulement de la courbe βI et après quatre approximations successives sont les suivants :

$$\text{pK}_1' = 7,34 \quad \text{pK}_2' = 12,82 \quad \text{pK}_1 = 1,71 \quad \text{pK}_2'' = 7,96.$$

Appuyée sur des titrages conductimétriques, la méthode de la fonction de formation modifiée permet donc de mettre en évidence les quatre complexes CuR^{++} , CuR^+ , CuR_2^+ , et CuR_2 .

V. — DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Le tableau XX rassemble les valeurs des constantes

des cinq complexes, obtenues par les différentes méthodes.

L'examen des troisième et dernière colonnes nous montre immédiatement que les valeurs obtenues par électrospectrophotométrie et par la méthode de la fonction de formation sont du même ordre de grandeur ce qui est une garantie certaine de la validité des résultats obtenus.

A. — Détermination des constantes de dissociation vraies des différents complexes.

1. — Calcul des forces ioniques.

En procédant de la même manière que pour l' α -alanine nous avons calculé les forces ioniques. Nous avons trouvé pour les mesures électrospectrophotométriques :

$$\begin{aligned} \mu &= 3,09 \neq 3 \text{ M} \\ \mu &= 0,34 \text{ M} \quad \text{pour les titrages.} \end{aligned}$$

La force ionique est donc environ dix fois plus élevée dans les mesures électrospectrophotométriques que au cours des titrages.

2. — Détermination des différents coefficients d'activité

a) Coefficients d'activité de l'ion cuivrique dans les solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de CuSO_4 :

Les forces ioniques étant les mêmes que dans l'étude de l' α -alanine, les coefficients d'activité du cuivre le seront aussi et nous aurons :

$$\begin{aligned} \text{pour } \mu &= 3 \text{ M} & -\log f_{\text{Cu}^{++}} &= 0,98 \\ \mu &= 0,34 \text{ M} & -\log f_{\text{Cu}^{++}} &= 0,34. \end{aligned}$$

b) Coefficients d'activité des différents ions de la β -alanine :

En l'absence de renseignements sur les dimensions des ions de la β -alanine il nous est impossible de cal-

TABLEAU XX

Complexe	pK	Méthode électrospectrophotométrique.	Méthode de la fonction de formation		
			En ne considérant que les complexes CuR^+ et CuR_2	En considérant l'existence des cinq complexes possibles	En ne considérant que les complexes CuR^+ , CuR_2^+ , CuR_2
$\text{CuR}^{++} \dots$	pK_1	1,20		1,90	1,71
$\text{CuR}_2^{++} \dots$	pK_2	2,31		Valeur négative	
$\text{CuR}^+ \dots$	pK_1'	6,55	6,79	7,45	7,34
$\text{CuR}_2^+ \dots$	pK_2'	12,61	12,20	12,92	12,82
$\text{CuR}_2^+ \dots$	pK_2''	7,66		8,11	7,96

culer par les équations (70) et (71) les coefficients d'activité des deux ions R^+ et R^- .

Mais, comme il est vraisemblable que ces ions sont assez peu différents de ceux analogues de l' α -alanine, nous prendrons comme valeurs de leurs coefficients d'activité celles déterminées pour l' α -alanine, c'est à dire :

pour $\mu=3$ M $-\log f_{R^+}=0,06$ et $-\log f_{R^-}=0,29$
 $\mu=0,34$ M $-\log f_{R^+}=0,02$ et $-\log f_{R^-}=0,18$.

c) Coefficients d'activité des différents complexes :

Nous avons fait les mêmes hypothèses que pour les complexes analogues de l' α -alanine, c'est-à-dire que, en ce qui concerne les complexes formés à partir de l'ion R^- nous admettrons d'une part que :

$$\log f_{R^-} \neq \log f_{CuR^+}$$

et d'autre part que :

$$\log f_{CuR_2} \neq 0.$$

Pour ce qui est des complexes formés à partir de l'ion dipolaire nous ne pouvons rien dire à ce sujet. Il en est de même pour le complexe CuR_2^+ .

3. — Calcul des constantes vraies des complexes CuR^+ et CuR_2^+ .

En utilisant les valeurs des constantes apparentes données par le tableau XX, celles des différents coefficients d'activité et les remarques que nous venons de faire nous avons obtenu comme constantes vraies des deux complexes formés à partir de l'ion négatif :

TABLEAU XXI

pK	Electrospectro- photométrie	Fonction de formation
pK'_1 vrai	7,53	7,68
pK'_2 vrai	14,16	13,52

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont moins concordantes que pour l' α -alanine. Cela provient de deux choses différentes; d'une part, nous avons fait l'hypothèse, peut-être pas très exacte, que les coefficients d'activité des ions amino-acides étaient les mêmes que ceux de l' α -alanine; d'autre part, les mesures électrométriques étant, nous l'avons vu, très difficiles avec la β -alanine, les constantes déduites de la méthode électrospectrophotométriques sont peut-être légèrement erronées.

C'est pour cette raison que dans la suite nous avons préféré utiliser les valeurs calculées à partir de la fonction de formation.

B. — Conclusions de l'étude des complexes Cu^{++} — β -alanine.

Ces conclusions vont porter essentiellement sur l'examen des résultats donnés par les tableaux XX et XXI et la comparaison de ces valeurs avec celles fournies par d'autres auteurs.

1. — Complexes formés à partir de l'ion négatif $H_2N-CH_2-CH_2-COO^-$

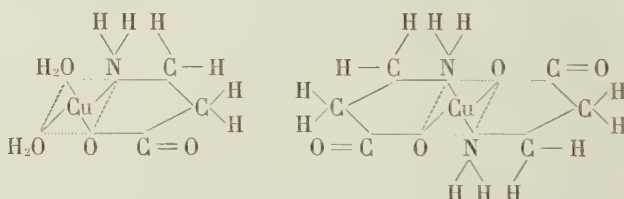
Les deux méthodes utilisées nous ont permis de mettre en évidence les deux complexes $[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)]^+$ et $[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)_2]$.

Leurs équilibres de formation sont identiques à ceux des complexes analogues de l' α -alanine qui ont été donnés page 8.

L'ion $H_2N-CH_2-CH_2-COO^-$ étant tout comme l'ion $H_2N-CH-COO^-$ un groupement



bidentate, il est vraisemblable que ces complexes sont des chélates. Leurs formules doivent donc être les suivantes :



Nous nous apercevons aussitôt que, ces chélates sont des cycles à 6 chaînons alors que les chélates analogues de l' α -alanine ne possédaient que 5 chaînons.

Les constantes de dissociation de ces deux complexes sont :

$$\frac{[Cu^{++}][H_2N-CH_2-CH_2-COO]}{[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)]^+} = K'_1 \text{ vrai} = 2,09 \cdot 10^{-8}$$

$$pK'_1 \text{ vrai} = 7,68$$

$$\frac{[Cu^{++}][H_2N-CH_2-CH_2-COO]_2}{[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)_2]} = K'_2 \text{ vrai} = 3,02 \cdot 10^{-14}$$

$$pK'_2 \text{ vrai} = 13,52.$$

Il y a très peu d'auteurs qui ont étudié les complexes Cu- β -alanine et de plus, tous n'ont envisagé que ceux formés à partir de l'ion négatif.

Nous avons rassemblé dans le tableau XXII les quelques valeurs que nous avons trouvées dans la littérature. Ce sont uniquement des constantes apparentes et hormis celles de Li et Doody pour lesquelles nous avons pu déterminer la force ionique (les auteurs donnent en effet leurs conditions expérimentales) les autres sont données sans que nous

puissions savoir pour quelle valeur de la force ionique elles ont été calculées.

Il est vraisemblable que la force ionique des expériences d'ALBERT (méthode de titrage) est de l'ordre de la nôtre; par conséquent, il y a bonne concordance entre les diverses valeurs obtenues pour pK'_2 .

Il nous est difficile par contre de comparer la valeur de pK'_1 donnée par IRVING avec les deux nôtres ne connaissant pas la force ionique à laquelle il a opéré. Mais cependant elles sont du même ordre de grandeur.

nous ne connaissons ni $f_{CuR^{++}}$, ni $f_{CuR_2^{++}}$:

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-)}{(Cu(H_3N-CH_2-CH_2-COO))^{++}} = K_1 = 6,29 \cdot 10^{-2}$$

$$pK_1 = 1,20 \quad \text{pour} \quad \mu = 3,09 \text{ M}$$

$$\text{et} \quad K_1 = 1,96 \cdot 10^{-2} \quad pK_1 = 1,71 \quad \text{pour} \quad \mu = 0,340 \text{ M}$$

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-)^2}{(Cu(H_3N-CH_2-CH_2-COO)_2)^{++}} = K_2 = 4,95 \cdot 10^{-3}$$

$$pK_2 = 2,31 \quad \text{pour} \quad \mu = 3,09 \text{ M.}$$

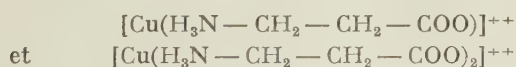
TABLEAU XXII

	IRVING (30)	ALBERT (15) Méthode de Titrage	LI et DOODY (29) Polarographie $\mu = 0,280 \text{ M}$	Présent travail	
				Fonction de formation $\mu = 0,340 \text{ M}$	Electrospectrophotométrie $\mu = 3 \text{ M}$
pK'_1	7,15			7,34	6,55
pK'_1 vrai				7,60 $\pm$ 0,07	
pK'_2	12,80	12,9	12,89	12,82	12,61
pK'_2 vrai				13,8 $\pm$ 0,3	

2. — Complexes formés à partir de l'ion dipolaire



L'électrospectrophotométrie nous a permis de caractériser les deux complexes chargés deux fois positivement:



tandis que la méthode de la fonction de formation ne met en évidence que le premier; nous avons expliqué ci-dessus les raisons de cette divergence.

Il nous est impossible de comparer ces valeurs à celles d'autres auteurs, car aucun des trois que nous avons cités plus haut n'envisage ces complexes. Il est vrai que les méthodes employées par eux ne permettaient guère de les mettre en évidence.

3. — Complexe de forme mixte.

Le complexe CuR_2^+ n'a jamais été caractérisé jusqu'ici. Il se forme vraisemblablement suivant l'équilibre V écrit pour le complexe analogue de l' α -alanine page 8.

Sa constante de dissociation apparente est:

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N-CH_2-CH_2-COO^-)(H_2N-CH_2-CH_2-COO^-)}{\left(Cu \begin{vmatrix} H_3N-CH_2-CH_2-COO \\ H_2N-CH_2-CH_2-COO \end{vmatrix} \right)^+} = K_2''$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad & K_2'' = 2,19 \cdot 10^{-8} & pK_2'' = 7,66 & \text{pour} & \mu = 3,09 \text{ M} \\ & K_2'' = 1,11 \cdot 10^{-8} & pK_2'' = 7,96 & \text{pour} & \mu = 0,34 \text{ M.} \end{aligned}$$

Leurs équilibres de formation étant analogues à ceux des mêmes complexes de l' α -alanine, nous ne les avons pas réécrits.

Nous rappelons que, comme pour les complexes analogues de l' α -alanine, il ne nous a pas été possible de dire si c'est l'ion dipolaire ou la molécule non chargée qui intervient dans la formation de ces complexes.

Les constantes de dissociation des complexes que nous allons donner ne sont que les apparentes puisque

L'étude de la β -alanine a été pour nous l'occasion de comparer à nouveau les valeurs des méthodes électrospectrophotométrique et de la fonction de formation.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes étant, cette fois encore, très concordants, nous étudierons les complexes de la phénylalanine en n'employant que la méthode de la fonction de formation puisque celle-ci a été validée deux fois et que de plus elle est beaucoup plus rapide.

QUATRIÈME PARTIE

ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PHÉNYL-ALANINE

I. — GÉNÉRALITÉS

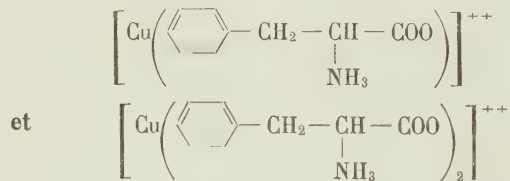
Après avoir précédemment étudié les complexes des α - et β -alanines nous allons envisager maintenant ceux de la phényl-alanine, puis dans une conclusion assez générale nous comparerons les résultats obtenus pour ces trois acides aminés.

Comme l' α - ou la β -alanine, la phényl-alanine peut exister sous les trois formes ioniques R^+ , R^- et R ainsi que sous une forme non chargée R . Les constantes vraies des équilibres de passage d'une forme à l'autre n'ont jusqu'ici jamais été déterminées. Par contre, les valeurs des constantes apparentes K'_A et K'_B ($K'_A = 7,41 \cdot 10^{-10}$ et $K'_B = 1,48 \cdot 10^{-2}$) ont été données par COHN ⁽³¹⁾ et ce sont celles dont nous nous sommes servi.

On peut établir aisément que de pH = 4,5 à 6,5 environ l'ion dipolaire est très prédominant, mais pour des pH inférieurs ou supérieurs il faut tenir compte respectivement soit des ions positifs soit des ions négatifs.

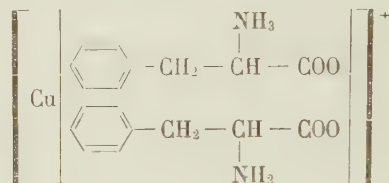
En ce qui concerne les équilibres de formation des complexes entre la phényl-alanine et le cuivre, ils sont identiques à ceux écrits pour l' α -alanine et les constantes de dissociation ont des expressions analogues.

A partir de l'ion dipolaire, nous pourrions avoir les deux complexes :

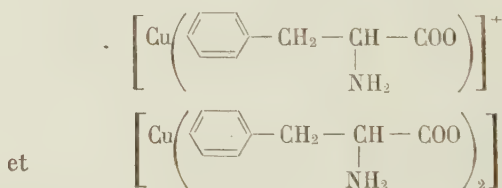


Nous ferons au sujet de la structure de ces complexes les mêmes restrictions que celles faites déjà à deux reprises : nous ne pouvons pas préciser s'ils prennent naissance à partir de l'ion dipolaire ou à partir de la molécule non chargée.

Comme pour l' α - et la β -alanine, nous pourrions avoir le complexe mixte :



Enfin, nous pourrions également avoir les deux complexes formés à partir de l'ion négatif :



que nous écrirons pour simplifier dans la suite de cet exposé : CuR^+ et CuR_2 .

Nous avons montré que, dans le cas des α - et β -alanines les deux complexes de cette forme étaient largement prépondérants. C'est pour cette raison que nous n'avons envisagé qu'eux dans la partie expérimentale qui va suivre, partie qui ne comprend, d'ailleurs, qu'une étude conductimétrique et une étude basée sur l'emploi de la fonction de formation.

II. — MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE

L'étude conductimétrique des complexes cuivriques de la phényl-alanine a été conduite exactement de la même manière que pour les α - et β -alanines, tout au moins au point de vue appareillage et technique opératoire,

Par contre, étant donné la faible solubilité de la *dl*-phényl-alanine (14,2 g/l à 25°) comparée à celles des α et β -alanines (respectivement 147,5 g/l et 545,5 g/l) nous avons dû employer des solutions dix fois moins concentrées (0,02 M et 0,01 M respectivement en *dl*-phényl-alanine et en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).

Il faut d'ailleurs noter à ce propos, que nous avons songé à utiliser à la place de la *dl*-phényl-alanine, la *d*-phényl en raison de sa solubilité légèrement plus élevée (28,3 g/l à 16°). Mais les titrages effectués ont été impossibles à conduire jusqu'au bout par suite de l'apparition d'une floculation et d'une précipitation dès $\text{pH} = 4$ environ. Au contraire, avec la *dl*-phényl-alanine qui est pourtant environ deux fois moins soluble, rien d'analogue ne se produit et la précipitation d'un composé bleu pâle n'a lieu que plusieurs heures après la fin du titrage. C'est pour cette raison que nous avons utilisé la *dl*-phényl-alanine.

A. — Partie expérimentale.

Nous avons effectué six titrages de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ par la phényl-alanine et réciproquement en faisant varier

TABLEAU XXIII

$n \text{ cm}^3$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1/R expérimental en mhos $\times 10^4$	pH	1/R corrigé en mhos $\times 10^4$
0	5,504	9,94	4,432
0,50	5,382	9,82	4,600
1	5,519	9,73	4,914
1,50	5,640	9,63	5,198
2	5,787	9,52	5,493
2,50	5,910	9,38	5,758
3	6,050	9,15	6,056
3,50	6,165	8,77	6,306
4	6,281	7,23	6,532
4,50	6,506	6,72	6,799
5	6,854	6,50	7,197
5,50	7,267	6,35	7,667
6	7,675	6,23	8,135
6,50	8,071	6,14	8,595
7	8,496	6,07	9,089
7,50	8,953	5,97	9,622
8	9,372	5,90	10,119
8,50	9,814	5,82	10,645
9	10,235	5,77	11,153
9,50	10,661	5,70	11,670
10	11,111	5,64	12,217
10,50	11,574	5,60	12,784
11	12,019	5,52	13,335
11,50	12,469	5,49	13,897
12	12,903	5,43	14,444

Les mesures ont été, en réalité, faites de 0,25 en 0,25 cm^3 mais nous avons préféré alléger ce tableau en ne donnant qu'une valeur sur deux.

1. Série A

Nous avons titré par une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M le mélange suivant : — 5 cm^3 *dl*-phényl-alanine 0,02 M — 1 cm^3 KOH 0,1 M — 94 cm^3 H_2O bidistillée.

Les résultats obtenus à la température de 25° sont condensés dans le tableau XXIII, la dernière colonne donnant les valeurs corrigées pour la dilution et la conductibilité des ions H^+ ou OH^- libres.

La figure 29 représente la courbe de ce titrage.



Fig. 29.

Celle-ci possède deux points anguleux, correspondant très exactement, étant donné les concentrations des solutions, aux deux complexes $\text{Cu}(\text{phénylalanine})$ et $\text{Cu}(\text{phénylalanine})_2$. Ces deux points anguleux se produisent respectivement pour des pH de 6,50 et 5,64 ce qui nous donne une indication sur les zones d'existence de ces complexes.

C'est volontairement que nous avons écrit les complexes de la manière ci-dessus, la courbe de la figure 29 ne nous renseignant que sur le rapport $\text{Cu}/\text{agent complexant}$, non sur la charge de l'ion formé. Mais, par analogie, avec ce que nous avons trouvé pour les α - et β -alanines, il est vraisemblable d'admettre que de tous les complexes possibles ce sont les formes CuR^+ et CuR_2 qui sont prépondérantes et qui correspondent aux deux points d'équivalence.

les concentrations des réactifs. Tous les résultats étant concordants, nous ne donnerons que ceux de deux séries, une dans chaque sens,

2. Série B

Nous avons titré par la *dl*-phényl-alanine 0,02 M le mélange suivant : 10 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M — 90 cm³ H₂O bidistillée.

Les résultats représentés figure 30 confirment ceux du titrage précédent. Dans les deux cas, on met en évidence deux complexes CuR et CuR₂ et le pH de formation de chacun d'eux est le même quel que soit le sens du titrage.

Mais la figure 30 nous apporte quelques indications

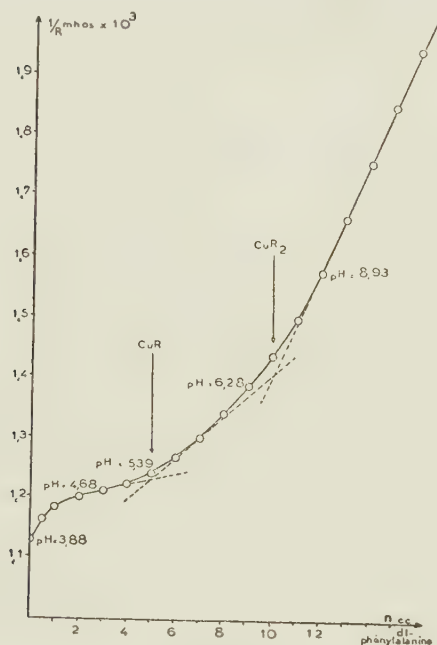


Fig. 30.

complémentaires. Tout d'abord, la courbe possède une pente beaucoup plus grande au début du titrage qu'au voisinage du premier point d'équivalence. Comme pour la β -alanine, ceci semble indiquer l'existence de deux complexes 1 — 1 en équilibre, mais de mobilités différentes; vraisemblablement CuR⁺⁺ et CuR⁺. Au pH du début du titrage, l'ion plus mobile CuR⁺⁺ est en quantité notable. Puis, le pH augmentant au fur et à mesure de l'addition d'acide aminé, l'équilibre est déplacé dans le sens :



de telle sorte que, au pH du premier point d'équivalence, l'ion CuR⁺ prédomine largement.

D'autre part, les deux points d'équivalence ne sont pas marqués par des points anguleux nets sur la figure 30, contrairement à ce qui a lieu pour la figure 29, ce qui indique que plusieurs formes ioniques sont en équilibre. La forme ultime CuR₂ non chargée ne subsiste seule qu'à partir de pH = 8 environ.

B. — Conclusion.

La méthode conductimétrique permet donc de conclure avec certitude comme dans le cas des α - et β -alanines, à l'existence de deux complexes Cu(phényl-alanine) et Cu(phényl-alanine)₂. En outre, il semble très probable que chacun de ces complexes se trouve sous plusieurs formes en équilibre.

LI et DOODY (29) à l'aide de la même méthode ont donné comme rapports des ions phénylalaninate et cuivrique 1,15 et 2,24. Tandis que nous avons trouvé très exactement pour ces mêmes rapports 1 et 2, ce qui est plus satisfaisant.

Nous allons essayer maintenant de déterminer les constantes de dissociation de ces complexes en utilisant la méthode de la fonction de formation.

III. — MÉTHODE DE LA FONCTION DE FORMATION

Les titrages conductimétriques ne permettent d'affirmer avec certitude l'existence que de deux

TABLEAU XXIV

$$\begin{aligned} (\text{Cu total}) &= C_0 = \frac{0,2}{70+n} & (\text{HNO}_3 \text{ initial} &= aC_0 = \frac{0,2}{70+n} \\ & & \text{ajouté}) & \\ (\text{R total}) &= mC_0 = \frac{0,6}{70+n} & (\text{KOH ajoutée}) &= xC_0 \\ & & &= 0,0995 \frac{n}{70+n} \end{aligned}$$

Force ionique moyenne : $\mu_m = 0,027 \text{ M}$
Température = 19°5 ± 0°2

<i>n</i> cm ³ KOH	pH	$\bar{n}$	(R libre) × 10 ²	p (R [−])
0	2,81			
0,25	2,85			
0,50	2,89			
0,75	2,93	0,002	8,47	8,30
1	2,98	0,057	8,29	8,25
1,25	3,04	0,114	8,10	8,21
1,50	3,10	0,174	7,90	8,15
1,75	3,17	0,234	7,71	8,09
2	3,24	0,300	7,50	8,03
2,25	3,32	0,372	7,28	7,96
2,50	3,41	0,448	7,04	7,88
2,75	3,51	0,531	6,79	7,80
3	3,61	0,620	6,52	7,71
3,25	3,72	0,715	6,24	7,61
3,50	3,84	0,815	5,95	7,51
3,75	3,97	0,920	5,64	7,41
4	4,11	1,029	5,33	7,29
4,25	4,26	1,141	5,01	7,17
4,50	4,42	1,257	4,68	7,04
4,75	4,60	1,375	4,35	6,89
5	4,78	1,495	4,01	6,75
5,25	4,99	1,617	3,68	6,57
5,50	5,23	1,739	3,34	6,37
5,75	5,59	1,862	3,01	6,06
6	6,25	1,984	2,67	5,49
6,25	8,06	2,032	2,54	3,70
6,50	8,61	1,998	2,62	3,21

complexes, vraisemblablement CuR^+ et CuR_2 , bien qu'ils suggèrent la possibilité de plusieurs autres. Mais ces deux complexes étant nettement prédominants, nous les envisagerons comme seuls dans la suite des calculs relatifs à la fonction de formation.

La partie expérimentale est absolument identique à celle déjà exposée pour les α - et β -alanines, tant au point de vue de l'appareillage que de la technique opératoire. Par contre, comme pour la méthode conductimétrique, nous avons dû employer des solutions de *dl*-phényl-alanine et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ respectivement 0,02 M et 0,01 M.

Résultats.

Nous avons effectué huit titrages par la potasse 0,1 M des mélanges $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M — *dl*-phényl-alanine 0,02 M — HNO_3 0,1 M en faisant varier les proportions de ces différents composants.

néanmoins les valeurs des constantes de dissociation, obtenues directement à partir de toutes les courbes de formation.

La courbe représentative des variations du pH en fonction de la quantité de potasse ajoutée, d'une part et la courbe $\bar{n} = f[p(\text{R}^-)]$, d'autre part, relatives à ce titrage étant analogues à celles obtenues pour l' α -alanine nous ne les avons pas représentées. Elles permettent toutes les deux d'affirmer qu'il n'y a pas lieu d'envisager de complexes d'ordre supérieur à 2.

Détermination des constantes apparentes de dissociation.

Les constantes apparentes de dissociation des deux complexes sont :

$$\frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)}{(\text{CuR}^+)} = K'_1 \quad \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^-)^2}{(\text{CuR}_2)} = K'_2.$$

TABLEAU XXV

Série.	Composition.	pK' ₁	pK' ₂
pA'	20 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 1 cm ³ HNO_3 0,1 M 29 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,88	14,64
pB'	20 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 5 cm ³ HNO_3 0,1 M 25 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,89	14,63
pC'	30 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 5 cm ³ HNO_3 0,1 M 15 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,81	14,50
pD'	40 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 4 cm ³ HNO_3 0,1 M 6 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,78	14,50
pE'	30 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 2 cm ³ HNO_3 0,1 M 18 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,83	14,56
pF'	40 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 2 cm ³ HNO_3 0,1 M 8 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,79	14,59
pG'	20 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 2 cm ³ HNO_3 0,1 M 28 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,93	14,72
pH'	30 cm ³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm ³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. 5 cm ³ HNO_3 0,1 M 15 cm ³ H_2O . Titrage par KOH 0,0995 M	7,85	14,60

Nous ne donnerons les résultats que d'un seul des titrages (tableau XXIV) mais nous indiquerons

Nous les avons déterminées en utilisant les trois méthodes déjà employées pour les α - et β -alanines.

1. — *Méthode utilisant les points $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ des courbes de formation.*

Les valeurs obtenues pour les huit séries de mesures ont été rassemblées dans le tableau XXV.

Si nous en faisons la moyenne, nous trouvons :

$$pK'_1 = 7,84 \pm 0,04 \quad pK'_2 = 14,59 \pm 0,06.$$

2. — *Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.*

Nous savons qu'en tous points de la courbe de formation nous avons :

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) \frac{1}{K'_1} (R^-) + (\bar{n} - 2) \frac{1}{K'_2} (R^-)^2 = 0.$$

Cette équation, appliquée en deux points d'une des courbes de formation, nous permet de déterminer K'_1 et K'_2 . C'est ce que nous avons fait en nous servant de la série pE' et en prenant 18 couples de points.

Nous avons trouvé de la sorte 18 valeurs de pK'_1 et pK'_2 (tableau XXVI).

En utilisant ces valeurs ainsi que les équations (48) d'une part, et (44), (47) et (49) d'autre part, on obtient :

$$pK'_1 = 7,78 \quad \text{et} \quad pK'_2 = 14,64.$$

Les valeurs obtenues par les trois méthodes sont très concordantes. Cependant, étant donné que les valeurs déterminées par la première méthode ne sont qu'approximatives, nous prendrons comme valeurs de ces constantes les moyennes de celles obtenues par les deux dernières méthodes, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} K'_1 &= 1,80 \cdot 10^{-8} & pK'_1 &= 7,74 \\ K'_2 &= 2,29 \cdot 10^{-15} & pK'_2 &= 14,64. \end{aligned}$$

Détermination des constantes vraies.

En procédant de la même manière que pour les α - et β -alanines et en utilisant l'équation (69), nous avons calculé la force ionique moyenne au cours du titrage et nous avons trouvé :

$$\mu = 0,027 \text{ M.}$$

TABLEAU XXVI

	$\bar{n} = 0,1$ $\bar{n} = 0,4$	$\bar{n} = 0,1$ $\bar{n} = 0,9$	$\bar{n} = 0,2$ $\bar{n} = 0,8$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,6$	$\bar{n} = 0,4$ $\bar{n} = 0,8$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 1,8$	$\bar{n} = 0,4$ $\bar{n} = 1,2$	$\bar{n} = 0,5$ $\bar{n} = 1,5$	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,1$
$pK'_1 \dots\dots$	valeur négative	7,04	7,34	7,41	7,58	7,58	7,64	7,70	7,71
$pK'_2 \dots\dots$	15,29	14,75	14,81	14,91	14,74	14,45	14,58	14,57	14,62
	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,4$	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,8$	$\bar{n} = 0,7$ $\bar{n} = 1,3$	$\bar{n} = 0,9$ $\bar{n} = 1,9$	$\bar{n} = 1$ $\bar{n} = 1,8$	$\bar{n} = 0,9$ $\bar{n} = 1,6$	$\bar{n} = 1,1$ $\bar{n} = 1,7$	$\bar{n} = 1,2$ $\bar{n} = 1,9$	$\bar{n} = 1,5$ $\bar{n} = 1,9$
$pK'_1 \dots\dots$	7,73	7,73	7,76	7,76	7,78	7,80	7,80	7,72	7,58
$pK'_2 \dots\dots$	14,60	14,59	14,62	14,65	14,64	14,64	14,65	14,61	14,68

Si nous faisons la moyenne de ces valeurs en éliminant celles qui nous semblent divergentes nous obtenons :

$$\begin{aligned} pK'_1 &= 7,70 \pm 0,06 \text{ sur 14 valeurs} \\ pK'_2 &= 14,64 \pm 0,07 \text{ sur 17 valeurs.} \end{aligned}$$

3. — *Méthode de la pente de la tangente au point milieu de la courbe de formation (série pE').*

$$\text{Pour } \bar{n} = 1 \text{ on a } p(R^-) = 7,32$$

$$\text{et} \quad \frac{d\bar{n}}{d[p(R^-)_{\bar{n}=1}]} = -0,935.$$

Pour cette force ionique et pour les solutions de nitrate cuivrique utilisées nous avons calculé, comme cela a déjà été indiqué, $f_{Cu^{++}}$ et nous avons trouvé :

$$-\log f_{Cu^{++}} = 0,12.$$

Comme dans le cas des α - et β -alanines et d'autant plus que la force ionique est environ dix fois plus faible, on peut très raisonnablement admettre en première approximation que :

$$f_{CuR^+} \neq f_{R^-} \neq f_{CuR_2} \neq 1,$$

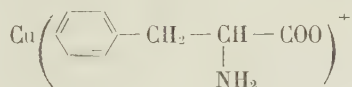
En utilisant les valeurs des constantes apparentes données ci-dessus et les remarques que nous venons de faire au sujet des coefficients d'activité des différents ions, nous obtenons :

$$pK'_1 \text{ vrai} = 7,87 \quad pK'_2 \text{ vrai} = 14,77.$$

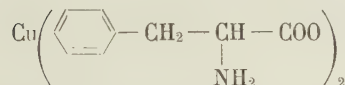
IV. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'étude rapide que nous venons de faire des complexes de la *dl*-phényl-alanine nous a permis de dégager un certain nombre de résultats.

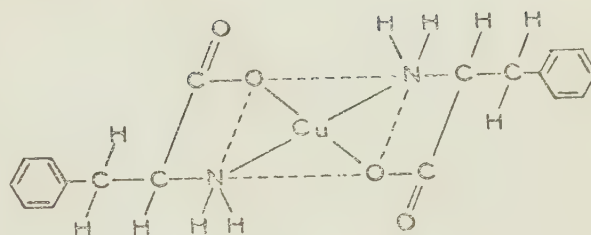
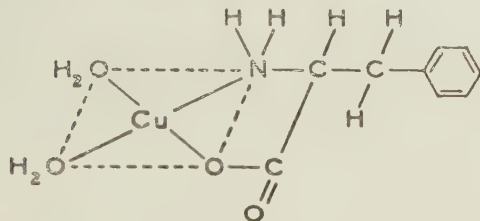
Tout d'abord, au point de vue qualitatif, nous avons pu mettre en évidence les complexes :



et



dont les équilibres de formation sont semblables à ceux écrits pour l' α -alanine. L'ion négatif de la phényl-alanine étant tout comme les ions analogues des autres alanines, un groupement bidentate, les deux complexes que nous venons d'écrire doivent être des chélates de formules :



Au point de vue quantitatif, les constantes de dissociation de ces complexes sont :

$$\frac{[\text{Cu}^{++}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]}{\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^- \right)^+ \right]} = K'_1 \text{ vrai} = 4,35 \cdot 10^{-8}$$

$pK'_1 \text{ vrai} = 7,87$

$$\frac{[\text{Cu}^{++}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]^2}{\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^- \right)_2 \right]} = K'_2 \text{ vrai} = 4,70 \cdot 10^{-15}$$

$pK'_2 \text{ vrai} = 14,77.$

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs que nous avons obtenues avec celles, très rares données par d'autres auteurs.

TABLEAU XXVII

pK	ALBERT (15) Méthode de titrage	LI et DOODY (32) Polarographie $\mu = 0,280 \text{ M}$	Présent travail $\mu = 0,027 \text{ M}$
$pK'_1 \dots\dots$			7,74
$pK'_1 \text{ vrai} \dots$			7,87
$pK'_2 \dots\dots$	14,9	14,7	14,64
$pK'_2 \text{ vrai} \dots$			14,77

CINQUIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Nous allons commencer par résumer les principaux résultats obtenus dans l'étude des complexes cuivriques des trois alanines puis nous essayerons d'en tirer certaines conclusions.

I. — COMPLEXES MIS EN ÉVIDENCE

En utilisant plusieurs méthodes (électrospectrophotométrie, conductimétrie, fonction de formation) qui permettent certains recoupements, nous avons pu mettre en évidence deux complexes contenant un ou deux groupements acide-aminé pour un atome de cuivre.

C'est l'ion négatif $\text{H}_2\text{N} - \text{R}' - \text{COO}^-$ de l'acide aminé qui est l'agent complexant. Le complexe final $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N} - \text{R}' - \text{COO})_2]$ a pu être cristallisé dans le cas de l' α -alanine, mais l'ion



n'a pu être étudié qu'en faisant des mesures physico-chimiques qui ne détruisent pas l'équilibre de la solution.

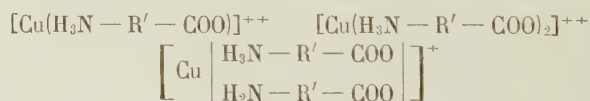
On n'obtient jamais de complexes contenant plus de deux groupements complexants. De plus, pour

les α - et β -alanines, la combinaison des mesures spectrophotométriques et électrométriques, ainsi que la méthode de la fonction de formation, nous a permis de déceler des quantités très faibles et dans des zones très étroites de pH de complexes formés soit avec l'ion dipolaire $^+\text{H}_3\text{N} - \text{R}' - \text{COO}^-$ (ou la molécule neutre $\text{H}_2\text{N} - \text{R}' - \text{COOH}$), soit à la fois avec l'ion dipolaire et l'ion négatif.

L'existence de ces derniers complexes qui n'a jamais été signalée, explique les valeurs fractionnaires anormales trouvées par certains auteurs pour le rapport atome central/groupement complexant.

II. — CONSTANTES APPARENTES DE DISSOCIATION DES COMPLEXES, AUTRES QUE CEUX FORMÉS UNIQUEMENT À PARTIR DE L'ION NÉGATIF DE L'AMINO-ACIDE

Le tableau XXVIII groupe pour deux forces ioniques différentes et pour les α - et β -alanines les constantes de dissociation des trois complexes :



TABEAU XXVIII

	Relation d'équilibre	α -alanine		β -alanine	
		$\mu = 0,375 \text{ M}$	$\mu = 3,0 \text{ M}$	$\mu = 0,340 \text{ M}$	$\mu = 3,0 \text{ M}$
$\text{pK}_1 \dots$	$\frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^\pm)}{(\text{CuR}^{++})}$	0,72	0,57	1,71	1,20
$\text{pK}_2 \dots$	$\frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^\pm)^2}{(\text{CuR}_2^{++})}$		3,09		2,31
$\text{pK}_2'' \dots$	$\frac{(\text{Cu}^{++})(\text{R}^\pm)(\text{R}^-)}{(\text{CuR}_2^-)}$	8,01	8,89	7,96	7,66

III. — CONSTANTES SUCCESSIVES DES COMPLEXES FORMÉS A PARTIR DE L'ION NÉGATIF DES ALANINES

Nous avons condensé dans le tableau XXIX, les valeurs à différentes forces ioniques, des constantes de dissociation des deux complexes prédominants CuR^+ et CuR_2 . La valeur correspondant à $\mu = 0$ est celle de la constante vraie.

les cycles sont à cinq chaînons pour l' α -alanine et à six pour la β -alanine.

Or, la constante de dissociation correspondante à chacun de ces complexes est plus faible pour l' α -alanine que pour la β -alanine, c'est-à-dire que le chélate à cinq chaînons est plus stable que le chélate à six.

IRVING ⁽³⁰⁾ a montré récemment qu'il en était de même pour les chélates cuivriques des éthylène-diamines.

Cet effet n'est d'ailleurs pas limité aux cycles

TABLEAU XXIX

	Relation d'équilibre	α -alanine			β -alanine			φ -alanine	
		$\mu = \begin{array}{c} \diagup \\ 0 \end{array}$	0,375 M	3,0 M	$\mu = \begin{array}{c} \diagup \\ 0 \end{array}$	0,340 M	3,0 M	$\mu = \begin{array}{c} \diagup \\ 0 \end{array}$	0,027 M
$\text{pK}'_1 \dots$	$\frac{(\text{Cu}^{++}) (\text{R}^-)}{(\text{CuR}^+)}$	8,45	8,07	7,51	7,68	7,34	6,55	7,87	7,74
$\text{p}\rho'_2 \dots$	$\frac{(\text{CuR}^+) (\text{R}^-)}{(\text{CuR}_2)}$	7,09	6,72	6,52	5,84	5,48	6,05	6,90	6,90
$\text{pK}'_2 \dots$	$\frac{(\text{Cu}^{++}) (\text{R}^-)^2}{(\text{CuR}_2)}$	15,54	14,79	14,03	13,52	12,82	12,61	14,77	14,64
$\Delta = \text{pK}'_1 - \text{p}\rho'_2$		1,36			1,84			0,97	

L'examen de ce tableau montre que, pour les trois acides aminés étudiés, pK'_1 est plus grand que $\text{p}\rho'_2$. Il est vraisemblable en effet, que dans une même série, la constante de stabilité (inverse de la constante de dissociation) des complexes successifs décroisse en fonction du nombre de groupements liés; car il est plausible d'admettre qu'il est d'autant plus difficile de fixer un groupement complexant à un atome central qu'il y en a déjà un plus grand nombre qui lui sont attachés.

En outre, la difficulté de fixer un deuxième groupement complexant sur l'atome central croît dans le sens

phényl-alanine $<$ α -alanine $<$ β -alanine

ce qui peut laisser supposer que le groupement phényle de la phényl-alanine n'est pas dans le même plan que le reste de la molécule puisqu'il ne semble nullement gêner la fixation d'un deuxième groupement complexant.

IV. — ÉTUDE DES STABILITÉS RESPECTIVES DES CYCLES CHÉLATÉS A CINQ ET SIX CHAINONS

Nous avons proposé pour les deux complexes CuR^+ et CuR_2 une structure de chélates; par conséquent,

chélatés du cuivre; il en est également ainsi avec les chélates des α - et β -alanines avec Co^{++} et Fe^{++} .

On peut donc admettre généralement que les cycles chélatés seront d'autant plus stables qu'ils comporteront moins de chaînons.

V. — COMPARAISON DES STABILITÉS DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES AMINO-ACIDES ET DE L'AMMONIAC

On peut comparer au point de vue de leurs constantes de dissociation les complexes des alanines et ceux de l'ammoniac étudiés par BJERRUM ⁽³⁴⁾. Les valeurs données par cet auteur sont respectivement pour les deux premières cupriammines: $\text{pK}_1 = 4,0$ et $\text{pK}_2 = 7,3$.

Pour un même rapport atome central/agent complexant, on constate, pour les α - et les β -alanines, que le complexe formé à partir de l'ion aminé dipolaire est moins stable que la cupriammine correspondante, laquelle est moins stable que le chélate résultant de l'action de l'ion aminé négatif.

Comme les cupriammines sont des « complexes métalliques », il est très plausible d'affirmer que les complexes CuR^{++} et CuR_2^{++} en sont également et que leur moins grande stabilité, par rapport à

ceux de l'ammoniac provient de la différence de volume existant entre les groupements complexants.

Nous pouvons conclure, d'une manière générale, que plus un complexe est stable, plus il a de chance d'être un chélate.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. Q. ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 1503.
- (2) N. BJERRUM. — *Z. Physik. Chem.*, 1923 404, 147.
- (3) P. K. SMITH, A. C. TAYLOR et E. R. B. SMITH. — *J. Biol. Chem.*, 1937, 122, 109.
- (4) A. E. MARTELL et M. CALVIN. — *Chemistry of the metal chelate compounds*. Prentice Hall Inc. N.-Y.
- (5) E. J. CZARNETSKY et C. L. A. SCHMIDT. — *Z. Physiol. Chem.*, 1932, 204, 129.
- (6) P. JOB. — *Ann. Chimie*, [10] 1928, 9, 113.
P. JOB. — *Ann. Chimie*, [11] 1936, 6, 97.
- (7) M. QUINTIN. — *J. Chimie Physique*, 1950, 47, 898.
- (8) H. BOORSOOK et K. V. THIMAN. — *J. Biol. Chem.*, 1932, 98, 671.
- (9) N. A. PODDUBNAYA et N. I. GAVRILOV. — *Zhur. Obschei. Khim.*, 1948, 48, 1860.
- (10) N. C. LI et E. DOODY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1891.
- (11) J. BJERRUM. — *Métal Ammine formation in aqueous solution*. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
- (12) M. CALVIN et K. W. WILSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 2003.
- (13) G. A. CARLSON, J. P. Mc. REYNOLDS et F. H. VERHOEK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1334.
- (14) L. E. MALEY et D. P. MELLOR. — *Australian J. of Sc. Research A* 2, n° 4, 578, 1949.
- (15) A. ALBERT. — *Biochem. J.* 46 *Proc. of Biochem. Soc.*, XXXIX 1950.
A. ALBERT. — *Biochem. J.* 1950, 47, 531.
A. ALBERT. — *Biochem. J.* 1952, 50, 690.
- (16) D. J. PERKINS. — *Biochem. J.* 1952, 51, 487.
D. J. PERKINS. — *Biochem. J.* 1953, 55, 649.
- (17) M. QUINTIN. — *C. R.*, 1931, 193, 846.
- (18) J. G. KIRKWOOD. — *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 351.
- (19) A. C. BATCHELDER et C. L. A. SCHMIDT. — *J. Phys. Chem.*, 1939, 43, 1121.
- (20) P. RAY et D. N. SEN. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1948, 25, 473.
- (21) R. M. KEEFER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2329.
- (22) R. M. KEEFER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 476.
- (23) C. B. MONK. — *Trans. of. Faraday Soc.*, 1951, 47, 285.
- (24) Y. WORMSER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 387.
- (25) J. T. EDSALL et M. H. BLANCHARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2337.
- (26) M. MAY et W. A. FELSING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 406.
- (27) P. L. KIRK, C. L. A. SCHMIDT et W. K. APPLEMAN *J. Biol. Chem.*, 1929, 81, 723.
- (28) N. S. MULLIKEN *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 811.
- (29) N. C. LI et E. DOODY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 221.
- (30) H. M. IRVING. — *A discussion on coordination Chemistry*. Butterwick Research Laboratories I. C. I. Sept. 21-22 (1950).
- (31) E. J. COHN et J. T. ESDALL. — *Proteins aminoacids, and peptides*. Reinhold publishing Corporation N.-Y 1943.
- (32) N. C. LI et E. DOODY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 4184
- (33) C. B. MONK. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1951, 47, 297
- (34) J. BJERRUM. — *Chem. Revs.*, 1950, 46, 381.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
ÉTUDE DE L' α -ALANINE : <i>Méthode des variations continues</i>	7
1. Généralités	7
2. Principe de la méthode	8
3. Partie expérimentale	10
4. Conclusion	23
ÉTUDE DE L' α -ALANINE : <i>Méthode conductimétrique et Méthode de la fonction de formation</i>	24
1. Méthode conductimétrique	24
2. Méthode de la fonction de formation	26
3. Discussion des résultats	34
ÉTUDE DE LA β -ALANINE.....	40
1. Généralités	40
2. Méthode électrospectrophotométrique.....	41
3. Méthode conductimétrique	47
4. Méthode de la fonction de formation	48
5. Discussion des résultats	51
ÉTUDE DE LA PHÉNYL-ALANINE :	54
1. Généralités	54
2. Méthode conductimétrique	54
3. Méthode de la fonction de formation	56
4. Discussion des résultats	59
CONCLUSIONS	60

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les associations d'ions dans l'électrophorèse.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 mars 1955,

Le Doyen de la Faculté des Sciences ,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.
